

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Казанский государственный энергетический университет»

На правах рукописи



Адджигитова Айгуль Айдаровна

**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ
ИОНОВ МЕДИ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ**

1.5.15. Экология

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель –
доктор технических наук,
профессор Николаева Л.А.

Казань – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений и условных обозначений.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ. ПРОБЛЕМА ОБРАЗОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ.	15
1.1 Загрязнение сточных вод ионами тяжелых металлов.....	15
1.2 Влияние соединений меди на живые организмы.....	18
1.3 Сточные воды гальванического производства.....	21
1.4 Способы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.....	24
1.5 Проблема образования растительных отходов.....	49
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	61
2.1 Определение основных технологических характеристик растительных отходов	61
2.2 Определение технологических характеристик полученных сорбционных материалов.....	62
2.3 Определение характеристик сточных вод промышленных предприятий, показателей качества воды	63
2.4 Определение адсорбционной емкости сорбента С1.....	65
2.5 Определение динамической и полной сорбционной емкости сорбента С1 по отношению к катионам меди.....	66
2.6 Определение токсичности водной вытяжки сорбента С2 методом биотестирования.....	66
2.7 Методы статистической обработки данных.....	69
ГЛАВА 3. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ЗОЛОЙ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ.....	72
3.1 Характеристика сточных вод ООО «ЕЛТОНС» (РТ, г. Елабуга).....	72

3.2	Подготовка материала.....	74
3.3	Расчет характеристик котла и токсичности золы, образовавшейся после сжигания растительных отходов.....	75
3.3.1	Расчет энтальпий и объемов продуктов сгорания и воздуха.....	76
3.3.2	Расчет вредных выбросов.....	78
3.3.3	Тепловой расчет котла при сжигании растительных отходов. Расчет КПД котла и расхода топлива.....	80
3.3.4	Расчет токсичности золы, образующейся после сжигания растительных отходов.....	84
3.4	Получение сорбционного материала из золы растительных отходов, изучение адсорбционных свойств.....	87
3.5	Определение уровня токсичности водной вытяжки сорбента С2 с помощью биологических объектов.....	95
3.6	Определение показателей качества водной вытяжки сорбента С2.....	97
ГЛАВА 4. ВЫБОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД И РАСЧЕТ ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ С ЗАГРУЗКОЙ РАЗРАБОТАННЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ. УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО МАТЕРИАЛА.....		99
4.1	Описание и выбор технологической схемы очистки сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов.....	99
4.2	Расчет адсорбции в статических условиях с загрузкой сорбента С1...	101
4.3	Расчет адсорбционного фильтра с загрузкой сорбента С2.....	106
4.4	Утилизация насыщенного ионами меди сорбента С2 в качестве катализатора сжигания топливного угля.....	110
ГЛАВА 5. РАСЧЕТ ПРЕДОТВРАЩЕННОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ВРЕДА И ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ СОРБЕНТОМ С2..		113
5.1	Расчет капитальных затрат на производственное оборудование, инструменты и приспособления при производстве сорбционного материала	113
5.2	Расчет себестоимости изготовления сорбентов С1 и С2.....	114

5.2.1	Затраты на основные материалы.....	114
5.2.2	Амортизация оборудования, транспортных средств и дорогостоящего инструмента	114
5.2.3	Затраты на электрическую энергию.....	115
5.2.4	Расчет себестоимости очистки сточных вод от катионов меди с помощью разработанных сорбентов С1, С2 и АУ марки ДАК.....	116
5.3	Расчет размера вреда, причиненного водным объектам, вследствие сброса сточных вод гальванического производства в водоем и в результате загрязнения почв в результате поступления в почву загрязняющих веществ при складировании растительных отходов.....	119
5.4	Расчет экономического эффекта адсорбционной технологии очистки сточных вод золой органических отходов.....	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....		124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		126
Приложение 1. Акт об использовании результатов диссертационной работы ФГУП «ВНИИА» (ГК «Росатом»).....		145
Приложение 2. Акт об использовании результатов диссертационной работы ООО «ЕЛТОНС».....		146

Список сокращений и условных обозначений

В2В – экономическое взаимодействие между организациями, предполагающее, что сторонами являются компании, а не конечные потребители товара.

ДАК – марка активированного угля, производимого из угля сырца. Производится путем бескислородной термообработки древесины березы и последующей активации паром.

ПДК – предельно-допустимая концентрация. Такое количество вещества на единицу массы или объема, которое при ежедневном воздействии на организм в течение длительного времени не вызывает изменений в этом организме, а также каких-либо изменений у его потомства.

С1 – зола, полученная при сжигании растительных отходов в топке котла.

С2 – гранулированный сорбционный материал на основе золы растительных отходов.

EDX-картирование – метод определения элементного состава вещества путем анализа рентгеновского излучения, испускаемого химическими элементами. Такой анализ позволяет определить качественный и количественный составы образцов.

ДСЕ (динамическая сорбционная емкость) – количество вещества, поглощенного 1 г адсорбента от начала адсорбции до момента, когда в выходном растворе появится поглощаемое вещество.

ПСЕ (полная сорбционная емкость) – количество вещества, поглощенного 1 г адсорбента от начала адсорбции до момента, когда концентрация поглощаемого вещества в выходном растворе станет равным его концентрации на входе в колонку.

КС – сорбент, произведенный с использованием нескольких материалов.

АТР-аза (аденозинтрифосфатаза) – представитель группы ферментов класса гидролаз, катализирующих отщепление от АТФ одного или двух остатков фосфорной кислоты с освобождением энергии.

БПКполн – биохимическое потребление кислорода полное. Показатель необходим для выявления неустойчивых органических компонентов в жидкости.

ФАО – продовольственная и сельскохозяйственная организация Объединенных Наций. Входит в систему ООН и занимается вопросами международной продовольственной безопасности и сельскохозяйственного развития.

SIC (стандартный код промышленной классификации) – структура, используемая для классификации и измерения экономической деятельности предприятий в Соединенных Штатах Америки.

АУ – уголь растительного происхождения, у которого после обработки увеличивают площадь поверхности пригодной для адсорбции за счет большого количества микроскопических пор.

ХПК (химическое потребление кислорода) – показатель содержания органических веществ в воде, отображающий количество кислорода, затраченного на окисление органических соединений в пробе.

ацетил-КоА (ацетилкофермент А) – соединение, используемое для доставки атомов углерода с ацетил-группой в цикл трикарбоновых кислот для их окисления с выделением энергии.

pH – величина, характеризующая меру активности ионов водорода в растворе, количественно показывающая его кислотность.

ПДК_п (предельно-допустимая концентрация в пахотном слое почвы) – максимальная концентрация вредного вещества в верхнем, пахотном слое почвы, которая не должна оказывать прямого или косвенного отрицательного влияния на здоровье человека, плодородие почвы, ее самоочищающую способность.

ОБУВ (ориентировочный безопасный уровень воздействия) – государственный временный гигиенический регламент максимально допустимого содержания загрязняющего вещества в атмосферном воздухе.

LD₅₀ (средняя смертельная доза) – доза вещества, вызывающая гибель половины тест-объектов.

$L_g(S, \text{мг/л/ПДК}_B, \text{мг/л})$ – логарифм растворимости компонента отхода в воде при 20° С.

$L_g(C_{\text{нас}}, \text{мг/м}^3/\text{ПДК}_{\text{рз}})$ – логарифм насыщающей концентрации вещества в воздухе при 20° С и нормальном давлении.

НИТУ «МИСиС» – Национальный исследовательский технологический университет «Московский институт стали и сплавов».

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. С каждым годом все более остро встаёт проблема образования твердых отходов как в промышленном, так и в бытовом секторе. Один из видов таких отходов образуется на предприятиях сектора B2B, которые занимаются доставкой пищевых продуктов в столовые, рестораны, кафе и другие предприятия общественного питания. Такой товар, как свежие овощи, фрукты, зелень, быстро теряет товарный вид и потребительские качества и составляет значительную долю в образующихся отходах (30-40 %). По данным Российского экологического оператора ежегодно в России таких отходов образуется около 16 млн. тонн.

С каждым годом увеличивающееся количество растительных отходов наносит вред не только природе, но и самому человеку. Опасны продукты разложения органических веществ, которые образуются в массах гниющих отходов: токсичные соединения, парниковые газы. Свалки становятся очагами распространения инфекций и болезнетворных микроорганизмов. В «Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года» (распоряжение Правительства РФ от 25 января 2018 г. № 84-р) отмечено, что «...несанкционированное размещение отходов, в том числе пищевых, на полигонах коммунальных и промышленных отходов существенно увеличивает экологическую и санитарно-эпидемиологическую опасность территорий в зоне расположения данных объектов...», «Для исключения несанкционированного размещения пищевых отходов целесообразно использовать их в качестве вторичного сырья – источника вторичной продукции».

Согласно информационно-техническому справочнику по наилучшим доступным технологиям ИТС 9 – 2020 «Утилизация и обезвреживание отходов термическими способами» высушенные растительные отходы могут быть использованы в качестве вторичного энергетического ресурса вместо твердого топлива на котельных малой и средней мощности.

Ранние научные исследования показали, что растительные отходы (например, древесные опилки, опад листвы, овощи, злаки, фрукты, скорлупа орехов и др.) показывают высокую эффективность при адсорбции ионов тяжелых металлов из сточных вод промышленных предприятий и могут применяться в качестве сорбентов для их очистки.

Одним из главных источников загрязнений ионами тяжелых металлов являются предприятия гальванического производства. Существующие методы очистки не всегда позволяют снизить концентрацию ионов тяжелых металлов до уровня предельно-допустимой для сброса в водоемы рыбохозяйственного значения, происходит повышение антропогенной нагрузки на окружающую природную среду. По этой причине становится актуальным и значимым вопрос усовершенствования технологий очистки сточных вод от загрязнений ионами тяжелых металлов, поиск новых эффективных способов их очистки.

Таким образом, использование материалов, полученных из растительных отходов в качестве сорбента для очистки сточных вод предприятий гальванического производства от ионов тяжелых металлов, позволяет решить сразу две экологические проблемы: предотвратить вред от высокого содержания ионов тяжелых металлов в сточных водах и утилизировать растительные отходы.

Степень разработанности. Исследование очистки сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов с помощью сорбентов на основе растительных отходов является актуальным в настоящее время, имеет перспективы, что подкреплено наличием значимых разработок в данной области.

В работах Шайхиева И.Г., Lakshmi S, Свергузовой С.В., Mukherjee R., Chuah T.G., Zwain H. M., Srivastava S. K. и др. предлагается очищать сточные воды дешевыми и не менее эффективными, чем промышленные аналоги, материалами из различных растительных отходов. В предложенной диссертации предлагается исследовать возможность использования золы растительных отходов в качестве сорбционного материала для очистки сточных вод гальванического предприятия от ионов меди.

Объект исследования. Сточные воды предприятия гальванического производства, зола растительных отходов, сорбент, полученный на ее основе.

Цель работы – разработать технологии получения сорбентов на основе растительных отходов и их применения в очистке сточных вод гальванического производства от ионов меди для обеспечения экологической безопасности окружающей среды.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

- оценить качественный и количественный состав сточных вод гальванического производства и технологическую схему их очистки;
- определить технологические характеристики высушенных растительных отходов и золы, полученной после их сжигания в топке котла. Рассчитать характеристики котла для сжигания растительных отходов;
- разработать сорбенты на основе золы растительных отходов;
- исследовать процесс адсорбции ионов меди из модельных растворов сорбентом на основе золы, полученной после сжигания растительных отходов в качестве вторичного энергетического ресурса в котле, в статических и динамических условиях. Для динамических условий разработать технологию производства гранулированного сорбента. Определить кинетические параметры, установить механизм адсорбции катионов меди полученными сорбентами;
- разработать способ повышения эффективности очистки сточных вод от ионов меди ООО «ЕЛТОНС» путем добавления блока доочистки сорбентом на основе золы растительных отходов;
- определить пути регенерации и утилизации отработанного сорбента.
- рассчитать экономическую эффективность от усовершенствования технологической схемы очистки сточных вод компании ООО «ЕЛТОНС» от ионов меди и размер предотвращенного экологического вреда, причиненного сбросом вредных (загрязняющих) веществ в составе сточных вод и в результате загрязнения почв при складировании на ее поверхности растительных отходов.

Научная новизна:

- предложен способ утилизации растительных отходов в качестве вторичного энергетического ресурса для котла с получением золы, на основе которой разработаны сорбенты для эффективной очистки сточных вод гальванического производства от ионов меди с целью обеспечения экологической безопасности окружающей среды;

- разработан и получен гранулированный сорбент с высокой эффективностью сорбции (97,8 %) в отношении катионов меди. Сорбент конкурирует на рынке с выпускаемым в промышленных масштабах активированным углем марки ДАК (эффективность – 99,9 %). Применение сорбента позволило решить сразу две экологические проблемы: утилизация растительных отходов и очистка сточных вод от катионов меди до уровня ПДК вредных веществ сброса в водоемы рыбохозяйственного назначения;

- впервые экспериментальным путем получены данные, показывающие эффективность очистки сточных вод гальванического производства от катионов меди сорбентом из растительных отходов в двух режимах: статическом (85,9 %) и динамическом (97,8 %). Полученные данные позволили осуществить выбор наиболее эффективного метода сорбционной очистки;

- изучен механизм адсорбции катионов меди золой, полученной при сжигании растительных отходов. Установлено, что происходит физическая адсорбция. Для определения характера адсорбции была рассчитана энергия Гиббса (от минус 3,25 до минус 3,83 кДж/моль), вычислены константы скорости адсорбционного равновесия (от 0,43 до 0,338 с⁻¹), рассчитана энергия активации процесса (5,36 кДж/моль).

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Определен характер адсорбции сорбентами, полученными из золы растительных отходов, катионов меди. Физический механизм адсорбции обусловлен термодинамическими и кинетическими показателями. Рассчитаны полная и динамическая сорбционная емкости материала. Рассчитаны коэффициент и время защитного действия слоя.

2. Разработан и получен адсорбент на основе золы растительных отходов с высокой эффективностью в отношении катионов меди (97,8 %). Такой уровень эффективности способствует решению экологических проблем промышленного, топливно-энергетического комплексов, утилизации растительных отходов. Конкурентоспособность сорбента обусловлена достаточной эффективностью и низкой стоимостью относительно выпускаемого в промышленных масштабах активированного угля марки ДАК (эффективность очистки – 99,9 %).

3. Усовершенствована принципиальная технологическая схема очистки сточных вод компании ООО «ЕЛТОНС» от катионов меди путем добавления блока адсорбционной доочистки гранулированным сорбционным материалом на основе растительных отходов. Рассчитаны характеристики адсорбера с загрузкой сорбента из золы растительных отходов (производительность – $0,7 \text{ м}^3/\text{ч}$; насыпная плотность гранул – 665 кг/м^3 ; удельная поверхность гранул – $158 \text{ м}^2/\text{г}$; перепад давления насыпного слоя – $2,99 \text{ кПа}$; масса сорбента С2 для загрузки 1 фильтра – $1939,14 \text{ кг}$; коэффициент диффузии – $6,25 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$; коэффициент массоотдачи – $2,2 \cdot 10^{-7} \text{ м/с}$; объемный коэффициент массоотдачи – $0,01 \text{ с}^{-1}$).

4. Применение сорбционного материала, изготовленного на основе золы растительных отходов, способствует решению таких экологических проблем, как сокращение, образующихся в больших объемах на предприятиях по доставке продуктов питания, растительных отходов, загрязняющих окружающую среду; и очистка сточных вод от ионов меди. При этом размер предотвращенного экологического вреда, причиненного сбросом вредных (загрязняющих) веществ и в результате загрязнения почв, возникшего при поступлении в почву загрязняющих веществ при складировании на ее поверхности растительных отходов, составит $2\,940,4$ тыс. руб/год. Эффективность метода подтверждается актами об использовании результатов исследований в компании ГК «Росатом» и ООО «ЕЛТОНС». Экономическая эффективность внедрения предложенной технологии составляет $1505,7$ тыс. руб/год.

Методология и методы исследования. Методология исследований основана на положениях теории термодинамики и кинетики процесса адсорбции. Место проведения исследований – лаборатории кафедры «Инженерная экология и безопасность труда» ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» (КГЭУ). В исследовании были применены рекомендованные в ведомственно-экологическом контроле методы: хроматографический, гравиметрический, титриметрический, фотоколориметрический анализы, рентгеновской дифрактометрии. При проведении анализов выполнялись требования ГОСТов и СанПиНов.

Положения, выносимые на защиту. Результаты исследования химических и технологических характеристик золы растительных отходов, характеристик сорбционных материалов, получаемых на её основе.

Разработанная технология получения сорбционного материала на основе золы растительных отходов для использования его в качестве сорбента в технологии очистки сточных вод от катионов меди.

Усовершенствованная технологическая схема очистки сточных вод компании ООО «ЕЛТОНС», повышающая экологическую безопасность гальванического производства от ионов меди.

Личное участие автора в проделанную работу выражается в личном обсуждении идей, определении цели и задач, выполнении поставленных задач, постановке и анализе экспериментов, расчете необходимых технологических параметров, оформлении выводов о проделанной работе, их публикация и апробация.

Степень достоверности результатов исследования. При проведении исследования использовались сертифицированные методики, данные реальных промышленных предприятий, гостированные методики, данные из действующих нормативных документов. При выполнении экспериментальных исследований применялись методы аналитического анализа с использованием высокочувствительного оборудования и средств измерений. Все эксперименты повторялись трехкратно. После исследований результаты обрабатываются статистическими методами. Когда осуществляется повторное измерение (проверка воспроизводимости) подсчитывается погрешность измерений. Значения погрешности невелики, в пределах допустимых. Все это позволяет обеспечить достоверность результатов исследования.

Апробация результатов. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на: XXIV Всероссийском аспирантско-магистерском научном семинаре, посвященном Дню энергетика (Казань, 2020), Всероссийской научной конференции «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования» (Белгород, 2020), Международной научной конференции «Химия и инженерная экология» (Казань,

2020), Всероссийской научно-практической конференции «Перспективные технологии и материалы» (Севастополь, 2020), Международной молодежной научной конференции Тинчуринские чтения – 2020 «Энергетика и цифровая трансформация» (Казань, 2020), Всероссийской научной конференции с международным участием «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире» (Казань, 2021), Международной молодежной научной конференции Тинчуринские чтения – 2021 «Энергетика и цифровая трансформация» (Казань, 2021), Международной научной конференции «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология» (Алушта, 2021), Международной научной конференции «Химия и инженерная экология» (Казань, 2021), Международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2021» (Севастополь, 2021), III Всероссийской научно-практической конференция с участием молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности» (Санкт-Петербург, 2022), Международной научной конференции «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология» (Алушта, 2022), Международной научно-практической конференции «Россия в XXI веке в условиях глобальных вызовов: современные проблемы управления рисками и обеспечения безопасности социально-экономических и социально-политических систем и природно-техногенных комплексов» (Москва, 2022), IV Всероссийской научной конференции «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования» (Белгород, 2022), Международной научной конференции (школа молодых ученых) «Химия и инженерная экология» – XXII, посвященной 90-летию кафедры Общей химии и экологии ФГБОУ ВО Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева – КАИ (КНИТУ-КАИ) (Казань, 2022), Международной научной конференции (школа молодых ученых) «Химия и инженерная экология» – XXIII, посвященной сотрудничеству с Союзными

государствами (Казань, 2023), I Международной научно-практической конференции «Содружество научных и профессиональных сообществ: энергетика, промышленность, экология» (Казань, 2023), Международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и практические проблемы физической и коллоидной химии и их инновационные решения» (Наманган, Узбекистан, 2024).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 18 работ, из них 2 – в журналах перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 1 – в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science, 15 – в материалах конференций различного уровня.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, приложений. Диссертация изложена на 146 страницах, содержит 13 рисунков, 21 таблицы. Список литературы включает 177 наименований цитируемых работ, из них 102 иностранных авторов.

ГЛАВА 1. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ. ПРОБЛЕМА ОБРАЗОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ

1.1 Загрязнение сточных вод ионами тяжелых металлов

Проблема чистой воды, пригодной для потребления в последние десятилетия стала серьезной проблемой современного общества. У порядка одного млрд человек отсутствует доступ к воде, пригодной для потребления. А еще два млрд не имеют возможности очищать воду до питьевого состояния. Такое положение дел приводит к распространению различных инфекционных заболеваний, связанных с несоблюдением санитарных норм [1]. Россия, обладая обширной территорией и запасами пресной воды, которой хватило бы, чтобы обеспечить около полутора млрд человек, сталкивается с той же трудностью, что и население всего остального мира, – нехватка питьевой воды. Отдаленность некоторых регионов от населенных пунктов с налаженными системами централизованного водоснабжения приводит к недостаточному обеспечению жителей этих регионов чистой водой [2].

Присутствие тяжелых металлов в сточных водах растет с ростом промышленности и деятельности человека, например, промышленность по производству покрытий и гальванизации, батарей, пестицидов, горнодобывающей промышленности, процессов промывки металлов, кожевенной промышленности, биореакторов с псевдооживленным слоем, текстильной промышленности, выплавки металлов, нефтехимии, производства бумаги и электролиза. Загрязненные тяжелыми металлами сточные воды попадают в окружающую среду, угрожая здоровью человека и экосистеме. Тяжелые металлы не являются биоразлагаемыми и могут быть канцерогенными. Присутствие этих металлов в воде в критических количествах может привести к серьезным проблемам со здоровьем живых организмов, привести к их гибели [3].

Тяжелые металлы – это группа металлов и металлоидов, которые имеют относительно высокую плотность и токсичны даже в небольших концентрациях. Тяжелыми принято считать металлы с атомной массой больше 50 [4]. К тяжелым металлам относятся такие металлы как Pb, As, Hg, Cd, Zn, Ag, Cu, Fe, Cr, Ni, Pd и др. Эти металлы выбрасываются в окружающую среду как из естественных, так и антропогенных источников, например, выбросы промышленных предприятий, выхлопные газы автомобилей и горнодобывающая промышленность. Тяжелые металлы биологически не разлагаются и имеют тенденцию накапливаться в живых существах. Известно, что большинство тяжелых металлов, являются потенциальными канцерогенами. Доказано, что длительное и непрерывное воздействие тяжелых металлов на организм приводит к различным неблагоприятным последствиям для его здоровья [5]. Такое воздействие тяжелых металлов на организм связано с тем, что они являются неразлагаемыми и имеют тенденцию к биоаккумуляции.

Тяжелые металлы можно разделить на две категории: незаменимые и несущественные тяжелые металлы. Незаменимые тяжелые металлы – это те, которые необходимы живым организмам, они принимают участие в биологических процессах, таких как рост, метаболизм и развитие различных органов. Существует множество незаменимых тяжелых металлов. Например, Cu, Fe, Mn, Co, Zn и Ni необходимы растениям, поскольку они образуют кофакторы, которые структурно и функционально жизненно важны для ферментов и других белков [5]. Незаменимые тяжелые металлы требуются в микродозах и известны как микроэлементы. Несущественные тяжелые металлы, такие как Cd, Pb, Hg, Cr и Al, не требуются растениям, даже в микродозах.

Из-за их высокой растворимости в водной среде тяжелые металлы могут поглощаться живыми организмами. Если они входят в пищевую цепочку, то могут накапливаться в больших концентрациях в организме. Если металлы поглощаются сверх определенной концентрации, то они могут вызвать серьезные расстройства здоровья [6].

Таким образом, тяжелые металлы являются источником серьезной опасности, которая угрожает здоровью и жизни большинства живых организмов. По этой причине необходим обязательный строгий контроль за образованием и утилизацией отходов, содержащих тяжелые металлы. Большой объем тяжелых металлов в окружающую среду попадает вместе со сбросами, выбросами, отходами промышленных предприятий. Загрязняются сточные воды, выбросы и твердые отходы. Также высокой степенью опасности обладают тяжелые металлы, относящиеся к категории веществ, способных аккумулироваться в окружающей среде, являющиеся биологически активными и высокотоксичными, обладающие кумулятивным действием. Тяжелые металлы, о которых идет речь, это такие вещества, как Ni, Cr, Zn, Cu, Cd и пр. [2].

Металлы не расщепляются и не подвергаются биологическому разложению. Организмы могут обезвреживать ионы металлов, скрывая активный элемент в белке или откладывая его во внутриклеточных органоидах в нерастворимой форме для выведения с калом или длительного хранения. Когда в организм попадают тяжелые металлы, они биоаккумулируются в нем. Такое биоаккумулирование вызывает биологические и физиологические осложнения.

Токсичные микроэлементы представляют собой серьезную угрозу как для водных, так и для наземных экосистем.

Тяжелые металлы чрезвычайно токсичны для водных организмов даже в очень низких концентрациях. Эти элементы могут вызывать значительные гистопатологические изменения в тканях водных организмов, таких как рыбы.

К числу антропогенных источников загрязнения тяжелыми металлами относятся производство сплавов (стали); выбросы автомобильных выхлопных газов; производство аккумуляторов, ткани, красителей, фотоматериалов, пигментов для печати на стали; орошение сельскохозяйственных угодий; гальванопокрытие; плавка и др. [7].

Тяжелые металлы в опасных количествах содержатся на предприятиях автомобилестроения, химического и гальванического производств, в типографии, на предприятиях по выделке кож, на производстве электроники и др. Высокие

концентрации и многообразие различных тяжелых металлов в сбросах, выбросах и отходах таких предприятий создают дополнительные трудности при их очистке [7].

1.2 Влияние соединений меди на живые организмы

Медь – самый древний металл, использованный человеком. Медный кулон, обнаруженный на севере Ирака, датируется примерно 8700 годом до н.э.

Это химический элемент с атомным весом 63,546. Название происходит от латинского слова *cuprum*, что означает «с острова Кипр». Медь является одним из немногих металлов, которые имеют нестандартный для металлов цвет (другие металлы либо серые, либо белые).

Медь имеет очень тесную связь с животными и растениями. Медь очень важна для биологической функции. Она содержится в крови человека, участвует в процессе обмена меди в крови и железа, регулирует процессы, участвующие в регуляции гормонов, является кофактором многих ферментов и активатором, но в высокой концентрации медь будет препятствовать росту растений и животных и даже является ядом [8]. Высокое содержание меди в организме приводит к ряду патологий, а в тяжелых случаях – к смерти [9].

Поглощаясь растениями медь по пищевой цепочке попадает в организм и угрожает здоровью человека. Некоторые исследования показывают, что когда в организме скапливается большое количество меди, внутренние органы становятся чувствительными к повреждениям. Особенно легко повреждаются печень и желчный пузырь.

Медь присутствует в воздухе, воде, пище и почве.

Воздух. Естественными источниками атмосферной меди являются переносимая ветром пыль, образующаяся в результате выветривания горных пород и почв. Основным источником поступления меди в атмосферу является промышленное производство [10], выбросы автомобильных выхлопов и износ автомобильных шин образуют большое количество вредных газов и пыли, содержащих медь. Также медь выделяется при выплавке.

Вода. Обычно концентрация меди в питьевой воде составляет менее 1 мг/л, среднесуточное поступление меди из воды для взрослых – 2 мг, для детей дошкольного возраста – 1 мг. В настоящее время проблема безопасности питьевой воды стоит очень остро. Основными источниками загрязнения водных экосистем микроэлементами являются бытовые сточные воды и предприятия по выплавке цветных металлов.

Еда. Медь считается элементом необходимым организму человека в незначительном количестве [11]. Суточная потребность – 2-4 мг меди в сутки. Верхний допустимый уровень потребления меди – 5 мг. Дефицит меди в организме может развиваться при недостаточном поступлении этого элемента (1 мг/сутки и менее), а порог токсичности для человека равен 200 мг/сутки. Различные мутации могут влиять на разные функции АТР-азы в разной степени, поэтому, можно предположить, что при некоторых мутациях нарушается экскреция меди в желчь, но при этом встраивание меди в церулоплазмин и его экскреция в кровь не изменяется. Патогенные эффекты избытка меди в клетке опосредованы генерацией свободных радикалов, которые истощают клеточные запасы глутатиона и токоферола, окисляют липиды, ферменты и белки цитоскелета. Вследствие повышения внутриклеточной концентрации меди повреждается множество внутриклеточных систем, хотя точная клеточная мишень, на которую воздействует избыток меди, неизвестна. На ранних стадиях печеночно-клеточного повреждения вовлечение в процесс эндоплазматического ретикулума, митохондрий, пероксисом и ядрышек в сочетании со снижением активности митохондриальных ферментов ведет к перекисному окислению липидов, накоплению триглицеридов, а далее – к некрозу гепатоцитов. Образующийся в результате перекисного окисления липидов малоновый диальдегид стимулирует синтез коллагена, способствуя фиброгенезу. Лизис перегруженных медью гепатоцитов приводит к повышению уровня свободной меди в сыворотке крови и, следовательно, компенсаторному повышению суточной экскреции ее с мочой и накоплению в органах-мишенях [12-21].

Почва. Слишком много меди в почве будет препятствовать росту растений и даже привести к их гибели.

Большое количество меди попадает в окружающую природную среду несколькими способами:

1. *Температурная обработка металлов.* Процессы плавления медной руды, железа, стали сопровождаются выбросами соединений меди в воздух.
2. *Выбросы автомобильных выхлопов* и износ автомобильных шин также могут привести к образованию большого количества вредных газов и пыли. Сточные воды медной промышленности, машиностроения и металлообрабатывающей промышленности часто содержат медь.
3. *Отработанная батарея.* Отработанная батарея, зарытая глубоко в земле или на открытом воздухе, выделяет медь, которая вместе с фильтратом попадает в почву, водоемы и вызывает их загрязнение.

Повышенное содержание меди в организме человека вызывает нарушения его работы:

- Воспаление. Длительное воздействие меди может вызвать раздражение дыхательных путей и конъюнктивы, носовое кровотечение или язвы или даже перфорацию носовой перегородки; а также желудочно-кишечные симптомы, такие как боль в животе, тошнота, рвота, потеря аппетита и внутриротовой металлический приторный привкус; медь может вызывать окрашивание кожи, волос, а также вызывать зуд при герпесе [22,23].

- Анемия. Исследования показали, что избыток меди в организме человека может вызвать денатурацию гемоглобина и вызвать гемолитическую анемию. Обычно медь, попадающая в организм, в основном накапливается в печени, что может легко вызвать окислительную инактивацию ферментной системы, повреждение эритроцитов и привести к увеличению денатурированного гемоглобина. Между тем, медь в сочетании с гемоглобином может привести к попаданию большого количества денатурирующего гемоглобина в кровь, что в конечном итоге приведет к гемолитической анемии.

- Раковые опухоли. Исследования показали, что избыток меди в организме обладает канцерогенным эффектом. При избыточном содержании в клетках печени медь может объединяться с белками и ионами металлов образуя комплексы, которые легко взаимодействуют с ферментами, нуклеиновыми кислотами и другими макромолекулами,

что приводит к дифференцировке и росту злокачественных клеток. Кроме того, чрезмерное потребление меди также провоцирует атеросклероз [24].

- Нарушения систем организма. В нервной системе избыток меди может привести к потере памяти, неспособности сконцентрироваться, легкому возбуждению, полиневриту и так далее. Со стороны пищеварительной системы могут наблюдаться потеря аппетита, тошнота, рвота, боли в животе, диарея, желтуха, а у некоторых больных может наблюдаться гепатомегалия и нарушение функции печени. Что касается сердечно-сосудистой системы, люди могут страдать от боли в сердце, сердцебиения, высокого или низкого кровяного давления. Со стороны эндокринной системы у небольшого числа больных могут появиться импотенция и несекретирующая аденома гипофиза, которые служат признаком ожирения, гиперемии лица и гипертонии.

- Болезнь Вильсона [25], а также нарушить выработку прогестерона, что влияет на овуляцию и фертильность.

Медицинские работники часто используют содержание меди в крови для диагностики различных заболеваний, таких как анемия, хрящевая дисплазия, инфаркт миокарда, альбинизм, деформация миокарда [26].

Таким образом, медь в организме человека выполняет важные функции и в небольших количествах необходима для участия в биологических процессах, но при увеличении ее концентрации в организме выше необходимой медь будет препятствовать росту и развитию организма, вызывая различные патологии [8].

1.3 Сточные воды гальванического производства

Гальваника – это технология, включающая электролитическое осаждение тонкого слоя металла на поверхность чистого металла или сплавов. Гальваническое производство находит широкое применение в различных отраслях промышленности. Гальваническим методом наносят покрытия на металлические и неметаллические изделия, что позволяет придать им привлекательный вид, защитить от коррозии, цементации, продлить срок службы, повысить

износостойкость, а также придать свойства наносимых металлов. Металлические покрытия изменяют свойства поверхности заготовки, образуя композитный материал с новыми свойствами, которые не могут быть достигнуты только за счет свойств самого материала.

Многие отрасли, включая автомобилестроение, электронику, аэрокосмическую промышленность, используют отделку металла для производства товаров. Металлами покрывают фурнитуру, ювелирные изделия, тяжелое оборудование, бытовую технику, шины и телекоммуникации. В медицинской области гальваника также широко используется: производство медицинских изделий, имплантов, хирургических инструментов. Например, ортопедические импланты часто покрываются биосовместимыми материалами гальваническим методом. Такое покрытие позволяет улучшить совместимость имплантов с человеческим телом. Гальванизация также позволяет создавать проводящие покрытия для электродов, используемых в медицинском диагностическом оборудовании, таком как электроды ЭКГ и ЭЭГ. Это лишь небольшая часть примеров из сферы применения метода гальванического покрытия. Сфера применения продолжает развиваться с достижениями в области материаловедения и техники, что позволяет широкому кругу отраслей промышленности повысить производительность, внешний вид и долговечность продукта.

Электрогальванизация, покрытие, полировка, анодирование и окраска классифицируется в соответствии со стандартной промышленной классификацией (SIC) кодом 3471 и включает в себя учреждения, в основном занимающиеся всеми типами отделки металлов. Функция покрытия обычно заключается в прочном, устойчивом к коррозии защитном слое, в то время как основной материал обеспечивает несущую функцию. Наибольшее распространение для нанесения покрытий получили такие материалы как алюминий, свинец, олово, цинк и комбинации этих металлов.

Метод гальванического покрытия заключается в том, что под воздействием электрического тока происходит распад металлических солей, содержащихся в

электролите, и образовавшиеся атомы осаждаются на одном из электродов, в качестве которого служит покрываемое изделие. Для образования ровного и прочного покрытия необходимо подготовить покрываемое изделие избавив его от загрязнений. Для этого изделие промывают, обезжиривают, обрабатывают травильными растворами.

Для всех этих процессов применяется вода, как универсальный растворитель и среда для протекания реакций.

В зависимости от химического состава отходов различают пять типов гальванических сточных вод: кислотный – образуется в ходе первого процесса травления, медного, никелированного и цинкового покрытия (рН менее 6,5); щелочная – образуется в процессе обеззараживания (рН более 8,5); загрязненные солями тяжелых металлов – образуются при поверхностной обработке металлов и нанесении гальванических покрытий (рН менее 6,5); цианосодержащие – образуются в процессе цианирования меди, кадмия и серебра (рН от 2,8 до 11,5); хромосодержащие – образуются в результате хромирования и травления стальных деталей (рН от 2,3 до 8,8).

На большинстве предприятий гальванического производства очистке подвергают сточные воды, полученные путем смешивания всех пяти видов стоков. В таких стоках присутствуют кислоты, щелочи, обезжиривающие вещества, ионы тяжелых металлов и т.д., большинство из которых относятся к I и II классам опасности. Такие вещества, попадая в природные водоемы, а затем в почву, растения, организмы животных и человека, вызывают опасные заболевания, гибель организма.

Недавние эпидемиологические исследования показали связь между ежедневной заболеваемостью, смертностью населения и увеличением загрязнения воздуха [27-30]. Опасность, создаваемая гальваническим производством для городской среды, является серьезной проблемой, которая недавно привлекла внимание и беспокойство общественности. Химический анализ промывочных и сточных вод, поступающих в соседние водные источники из местных небольших гальванических производств, выявил наличие ряда вредных примесей, включая высокий уровень тяжелых металлов, которые превышают ПДК в несколько раз.

Высокий источник остаточных опасных металлов (Fe, Cr, Zn, Cu, Pb, Cd, Sn, Ni) и повышенный уровень сильных кислот (например, соляных, серных, азотных, фосфорных, гидроциановых и фторовых), используемых для нанесения гальванического покрытия, были замечены в воде за пределами производственных районов [31].

Таким образом, сточные воды гальванического производства являются источником веществ опасных для жизни и здоровья большинства организмов окружающей природной среды.

1.4 Способы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов

Способы очистки можно разделить на несколько групп: механические, физические, физико-химические, химические и биологические. Классификация основных методов обезвреживания стоков, загрязненных тяжелыми металлами на рисунке 1.1.

Стоки, загрязненные тяжелыми металлами, эффективно очищаются с помощью таких процессов, как осаждение, фильтрация и центробежное разделение [32]. Флотация, при которой частицы вещества прилипают к мелким пузырькам воздуха за счет сил сцепления, это еще один процесс, который, в зависимости от состава сточных вод, часто использует в рамках стадии физической очистки. Надежная предварительная механическая очистка играет важную роль, так как способствует предотвращению ущерба на последующих стадиях очистки.

Сита и сетчатый фильтр удаляют твердые загрязнения из сточных вод. Перед очисткой промышленных сточных вод фильтры отделяют механические загрязнения [33].

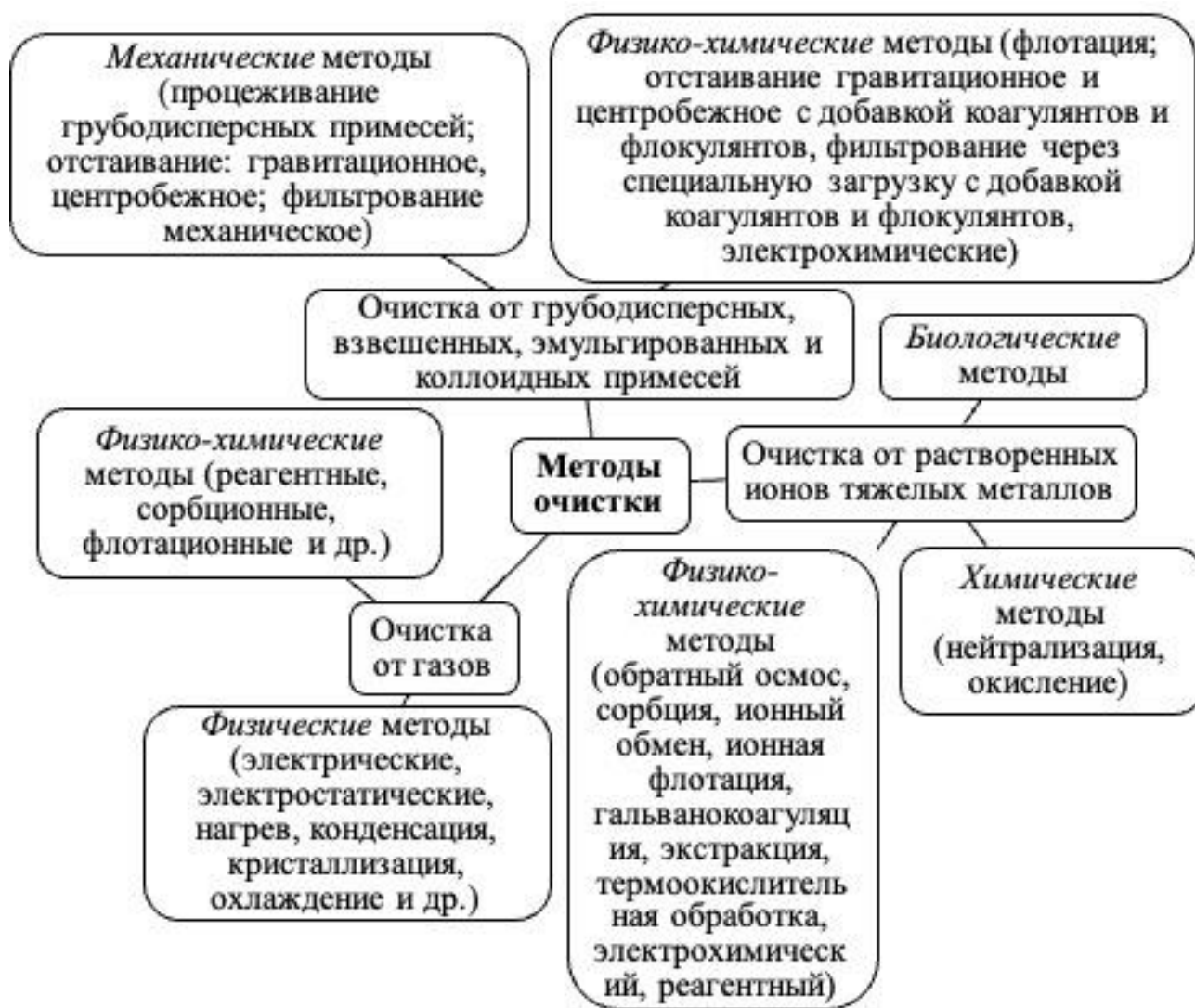


Рисунок 1.1 – Методы очистки загрязненных вод от тяжелых металлов

В зависимости от области применения используются сита грубой или мелкой очистки. Фильтры оснащены крупной, ситами, перфорацией и сетками различных размеров. Фильтр грубой очистки (>20 мм) и микрофильтр ($<0,05$ мм) отделяет из потока сточных вод взвешенные твердые вещества различных размеров [34].

Механическая очистка позволяет извлечь из очищаемой воды до 90-95 % взвешенных веществ, количество органических загрязнений в сточных водах (по БПКполн) понизить до 20-25 % [34].

Химическое осаждение, метод *химической очистки*, образование отделяемого твердого вещества от раствора либо путем преобразования вещества в нерастворимую форму, либо путем изменения состава растворителя в целях уменьшения растворимости в нем загрязняющего вещества. Различие между

осаждением и кристаллизацией заключается в том, делается ли акцент на процессе уменьшения растворимости или на преобразовании загрязнителя в осадок. Реагента (коагулянт) осаждает ионы металлов путем изменения pH, электроокисляющего потенциала или сооседения. Обычно за этим следует удаление отложений. Коагулянт добавляется в сточные воды и перемешивается, чтобы удерживать ионы металлов, которые оседают на дне контейнера. В зависимости от вида загрязнений, которые должны быть удалены, могут быть использованы конкретные виды коагулянтов [34].

Целью обработки металлов гидроксидным осадком является образование осадков путем регулировки pH воды.

Анионные, катионные или неионные полимеры могут использоваться для нейтрализации или в качестве связующих коагулянтов после добавления в сточные воды.

Несмотря на то, что химическое осаждение является хорошо зарекомендовавшим себя методом, сегодняшние исследования сосредоточены на комбинировании этого метода с различными другими методами очистки, такими как обратный осмос и фотохимическое окисление, чтобы повысить эффективность очистки.

Физико-химическая очистка сточных вод направлена, прежде всего, на отделение коллоидных частиц. Это достигается за счет добавления химических веществ (называемых коагулянтами и флокулянтами). Они изменяют физическое состояние коллоидов, позволяя им оставаться в неопределенно стабильной форме и, следовательно, образовывать частицы или хлопья с осаждающимися свойствами [34].

Коагуляция означает дестабилизацию или нейтрализацию отрицательных зарядов, содержащихся в сточных водах, путем добавления коагулянта, применяемого во время быстрого смешивания и очень короткого контакта. Количество коагулянта, вносимого при коагуляции, зависит от качества воды [35].

Метод электрохимической очистки сточных вод часто применяется на предприятиях гальванического производства [33].

При применении сорбционной и ионообменной методов отмечается высокая степень очистки стоков.

Также при применении физико-химических методов наблюдается ряд существенных недостатков: образование токсичных выбросов, применение дорогих и редких материалов в качестве реагентов, увеличение концентрации солей в очищаемой воде (возникают некоторые сложности при возврате в цикл производства), исключение возможности извлечения ценных компонентов из стоков, проблема утилизации образующегося в большом количестве осадка.

Химическая коагуляция, которая всегда используется после химического осаждения, дестабилизирует мелкие твердые частицы сточных вод, так что они агрегируются во время химической флокуляции. Частицы обычно имеют отрицательный заряд, что не позволяет им образовывать большие группы и оседать. При химической коагуляции используются положительно заряженные коагулянты, которые уменьшают заряд отрицательных частиц, позволяя им образовывать более крупные группы. Анионный флокулянт, введенный в смесь, реагирует с положительно заряженной смесью, связывая частицы в более крупные группы, и может быть удален фильтрованием или седиментацией. Наряду с химическим осаждением химическая коагуляция является одной из наименее затратных технологий очистки сточных вод. Осадок также содержит тяжелые металлы, которые необходимо обрабатывать с помощью дополнительных процессов, таких как нейтрализация или обезвреживание.

Процесс электролиза заключается в том, что через загрязняющее вещество проходит электрический ток для осуществления химического изменения. Химическое изменение – это изменение, при котором вещество теряет или получает электрон (окисление или восстановление). Процесс осуществляется в аппарате, с помощью положительных и отрицательных электродов, погруженных в раствор. Также в аппарате применяются катионные и анионные мембраны. В процессе электролиза анионы проходят через анионообменную мембрану, а катионы через катионообменную мембрану. Электролиз обеспечивает высокую степень извлечения воды, отсутствие фазовых изменений, реакций или

химического участия и может работать в широком диапазоне значений pH. Однако электролиз также характеризуется загрязнением мембран, высокой стоимостью мембран и потребностью в электрическом потенциале [36].

Электрокоагуляция включает образование коагулянтов путем электрического растворения ионов алюминия или железа на алюминиевых или железных электродах соответственно. Генерация ионов металла происходит на аноде, а газообразный водород выделяется на катоде. Газообразный водород также поможет вывести флокулированные частицы из воды. Электроды могут быть расположены в монополярном или биполярном режиме. Материалами могут быть алюминий или железо в виде пластин или упакованные отходы, такие как стальная стружка и отходы фрезеровки [37].

Также одним из наиболее часто применяемых методов очистки является электрофлотация. Очистка осуществляется с помощью пузырьков газа, которые образуются при электролизе воды и растворимого электрода. Поднимаясь к поверхности через толщу воды пузырьки захватывают частицы загрязнителя.

Одним из высокоэффективных и самых экологичных является метод адсорбции.

На этапе выбора такого сорбента, который покажет высокую эффективность в отношении определенных веществ, важную роль имеют следующие параметры: пористость, сорбционная емкость, удельная поверхность, дешевизна. Высокую эффективность показывают углеродные сорбенты [38, 39], кремнезем [40], торф и продукты его переработки [41, 42], зола [43], карбонатсодержащие промышленные отходы [44] и др. [2]. Уровень эффективности активированного угля варьируется в зависимости от марки.

В зависимости от марки активированного угля варьируется его способность к адсорбции загрязняющего вещества из раствора.

Наряду с привычными адсорбентами находят применение материалы, являющиеся отходами других производств. Отходы растительного происхождения, такие как древесные опилки, опад листвы, овощи, злаки, фрукты, скорлупа орехов и др., в ходе различных исследований оказались способными к извлечению

загрязнителей стоков предприятий [45]. Например, отходы переработки сахарного тростника показали достаточную адсорбционную активность в отношении загрязнителей промышленных сточных вод [46]. При сжигании получали энергию, которую использовали для собственных нужд предприятия. С почти такой же эффективностью адсорбции возможно применение гидролизного лигнина [47, 48].

Основными преимуществами ионного обмена являются возможность извлечения адсорбированного металла, селективность, уменьшение объема производимого отхода и высокая степень очистки.

Процесс обратного осмоса применяется для извлечения таких ионов тяжелых металлов, как Ni^{2+} , Cr^{6+} и Cu^{2+} , из гальванических сточных вод с эффективностью удаления более 98,7562 %.

В зависимости от размера пор фильтрующей мембраны различают две разновидности обратного осмоса: гиперфильтрация и ультрафильтрация.

В качестве положительных качеств метода обратного осмоса можно отметить небольшие расходы на электроэнергию, простоту строения установки, ее небольшие размеры, допустимость автоматизировать весь процесс очистки, достаточная степень очистки. Недостатками метода являются высокие затраты на увеличение давления при фильтрации, необходимость качественной предварительной очистки очищаемой воды, дороговизна мембран и материалов для их производства [34].

В процессах биологической обработки микроорганизмы играют роль осадителей твердых веществ в растворе. Активированный ил, проточные фильтры, пруды орошения широко используются для обработки промышленных сточных вод. Методы биоадсорбции являются экологически чистыми лучшими решениями для очистки загрязненных стоков.

Биологическое окисление характеризуется процессами окисления и восстановления веществ в популяциях микроорганизмов, которые приводят к разложению загрязняющих веществ посредством использования его в качестве источника питательных веществ.

Существует две основные категории биологической очистки отходов: аэробные и анаэробные [34].

Аэробная очистка как правило применяется после предварительной обработки, такой как удаление масла, включает в себя контактирование сточных вод с микробами и кислородом в реакторе для оптимизации роста и эффективности биомассы. Микроорганизмы катализируют окисление биоразлагаемой органики и других загрязняющих веществ, таких как NH_3 , с образованием CO_2 , H_2O и избыточной биомассы. Эта избыточная биомасса известна как осадок.

Анаэробная обработка аналогична аэробной, но при использовании микроорганизмов, не требующих добавления кислорода. Эти микроорганизмы используют соединения, отличные от кислорода, для катализа окисления биоразлагаемой органики и других загрязняющих веществ.

Процесс биологической очистки протекает в биореакторе.

Биореактор изготавливается одним из двух основных способов [49]:

1. Процесс с фиксированной пленкой.

В процессе производства фиксированной пленки микроорганизмы удерживаются на поверхности пленки неподвижно. Сама пленка может быть подвижной или стационарной, при этом сточные воды протекают мимо поверхности пленочного носителя. Этот процесс предназначен для активного контакта биопленки со сточными водами. Стационарными процессами очистки на основе пленки являются бионапорные башни (капельные фильтры), вращающиеся биологические контакторы и погружные биологические контакторы.

2. Процесс приостановленного роста

Процесс приостановленного роста – это процесс, при котором биомасса свободно взвешивается в сточных водах. В этом процессе компоненты жидкости должным образом перемешиваются и могут аэрироваться с помощью ряда устройств, которые переносят кислород к содержимому биореактора.

В этом процессе роста могут использоваться различные методы аэрации. Методы аэрации для приостановленных процессов роста – диффузионная аэрация, поверхностная аэрация.

В процессе биологической очистки участвуют различные типы аэробных микроорганизмов. К ним относятся бактерии, грибки, простейшие.

Бактерии являются наиболее распространенным типом микроорганизмов, и их количество может превышать 1012 клеток/мл. Они отвечают за удаление примерно 85-90 % БПК, остающегося после первичной обработки жидких отходов.

Бактерия *Zoogloea ramigera* выделяет слизеподобный полисахарид, который участвует в прикреплении различных видов бактерий к поверхности фильтра или диска. Они разлагают углеводы, белки, липиды до CO_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} и PO_4^{3-} .

Многие гетеротрофные бактерии также ответственны за аэробное окисление – *Saricina*, *Pseudomonas*, *Escherichia*, *Staphylococcus*, *Streptococcus*, *Aerobacter*, *Shigella* *Salmonella*.

Аммоний, выделяющийся из белка, токсичен для рыбы, если присутствует в речной воде. Нитрифицирующие бактерии – нитрозомонады и нитробактеры нейтрализуют токсичность, обусловленную наличием NH_4^+ , NO_3^- в воде.

Для удаления азота и фосфора возможно применение грибов, которые образуются на биопленке.

Простейшие представлены жгутиковыми, инфузориями и формами амёб. Инфузория Вортицелла часто используется в процессе производства активного ила.

Бактерии, участвующие в процессе анаэробной очистки, можно разделить на три группы: гидролитические, ацетогенные, метаногенные.

Гидролитическая группа бактерий отвечает за процесс гидролитического разложения макромолекул до растворимых продуктов, таких как сахара, аминокислоты и жирные кислоты. Эти бактерии относятся к таким родам, как *Actinomyces*, *Aerobacter*, *Escherichia*, *Klebsiella*, *Lactobacillus*, *Pseudomonas*, *Streptococcus*, *Streptomyces* и др. Эти бактерии разлагают полимерные субстраты с помощью таких ферментов, как амилазы, целлюлазы, липазы, пектиназы и протеазы. Они отвечают за процесс гидролиза белков, липидов и полисахаридов.

В группе ацетогенных бактерий ферментируются конечные продукты первой стадии. Образованная глюкоза используется другими видами клостридий, такими как *Clostridium thermoaceticum*, образуя ацетат. Гомоацетогенные бактерии

уникальны тем, что они могут преобразовывать 1 моль глюкозы в 3 моля ацетата. Из этих 3 молей 2 моля образуются в результате ферментации глюкозы и один моль образуется в результате фиксации CO_2 .

Метаногенные бактерии участвуют в третьей стадии биоконверсии органических субстратов в метан. Они принадлежат к группе Археобактерии. Они содержатся в переувлажненных почвах, кишечниках животных, осадках сточных вод, гниющих растительных и водных отложениях. К метановым бактериям относятся некоторые виды *Methanobacterium*, и метаномикробляты, включая виды *Methanomicrobium*, *Methanoganium*, *Methanospirillum* и *Methanosarcina*. Метаногены являются неподвижными и строго анаэробными. Субстраты, такие как CO_2 и H_2 , оказались наиболее идеальными для роста метаногенов. Энергия для их роста получается за счет восстановления CO_2 до метана.

Некоторыми примерами метаногенных бактерий являются *Methanobacterium bryantii*, *M. formicicum*, *M. Sochnenii*, *M. Thermoautotrophicum*, *Methanococcus vanniellii*, *Methanococcus voltae*, *Methanogenium aggregans*, *Methanogenium marisnigri*, *Methanomicrobium mobile*, *Methanosarcina barkeri* и *Methanobrevibacter smithii* (кишечник человека).

Основной принцип процесса биологической очистки заключается в том, что отходы, содержащие сложный органический материал с высоким содержанием БПК и ХПК и считающиеся сильно загрязненными, будут преобразованы в простые отходы. При использовании процесса селективной биологической очистки будет снижен высокий уровень БПК и ХПК, а также упрощен процесс переработки сложных органических материалов в присутствии микроорганизмов.

Различные компоненты, такие как источник углерода, источник азота и сера, присутствующие в сточных водах, будут преобразованы в соответствующие продукты в зависимости от методов, используемых для очистки, аэробных или анаэробных.

Аэробное переваривание отходов — это естественный процесс биологического разложения и очистки, при котором бактерии в присутствии кислорода расщепляют и переваривают отходы. В процессе окисления

загрязняющие вещества расщепляются на CO_2 , H_2O , нитраты, сульфаты и биомассу (микроорганизмы). Используя подачу кислорода с помощью аэраторов, процесс может быть значительно ускорен. Это наиболее распространенный процесс, используемый во всем мире.

Анаэробное сбраживание – это сложная биохимическая реакция, проводимая в несколько этапов с использованием нескольких типов микроорганизмов, которым для выживания требуется мало кислорода или его вообще не требуется. В ходе этого процесса в качестве конечного продукта образуются CH_4 и CO_2 .

Аэробная очистка – это биологический процесс, который использует кислород для расщепления загрязняющих веществ органического и неорганического происхождения. Кислород непрерывно смешивается со сточными водами с помощью механического устройства аэрации, такого как воздуходувка или компрессор. Аэробные микроорганизмы питаются органическим веществом сточных вод, превращая их в углекислый газ и биомассу, которые можно удалить.

Аэробная обработка обычно используется для доочистки сточных вод после анаэробной очистки.

Аэробное сбраживание происходит в 4 этапа: гидролиз, ацидогенз, ацетогенез, метаногенез.

При метановом брожении гидролитическая активность, относящаяся к каждому полимеру, имеет первостепенное значение, поскольку гидролиз полимеров может стать ограничивающим скорость этапом получения более простых бактериальных субстратов, которые будут использоваться на последующих этапах разложения.

На этапе ацидогенеза липиды будут преобразованы в длинноцепочечные жирные кислоты с использованием фермента липазы. Популяция микроорганизмов, продуцирующих липазу, должна быть в соответствующем количестве. Сообщалось о плотности популяции 104-105 липолитических бактерий на 1 мл жидкости в биореакторе. Клостридии и микрококки, по-видимому, являются мощными продуцентами внеклеточной липазы. Присутствующие длинноцепочечные жирные кислоты дополнительно разлагаются путем α -окисления с образованием ацетил-КоА.

Фермент протеаза гидролизует белки до аминокислот. Микроорганизмы, такие как *Bacteroides*, *Butyrivibrio*, *Clostridium*, *Fusobacterium*, *Selenomonas* и *Streptococcus*, могут использоваться для обеспечения доступности фермента протеазы. Аминокислоты, образующиеся на этих этапах, затем разлагаются до жирных кислот, таких как ацетат, пропионат и бутират.

Другим компонентом корма являются полисахариды, такие как целлюлоза, крахмал и пектин. Эти полисахариды гидролизуются ферментами целлюлазами, амилазами и пектиназами.

Целлюлазы бывают трех типов: эндоглюканызы, экзоглюканызы, целлобиаза или р-глюкозидаза.

Эти три фермента одновременно воздействуют на целлюлозу и гидролизуют ее кристаллическую структуру с образованием глюкозы.

Микробиологический гидролиз крахмала требует амилолитической активности, которая состоит из пяти типов ферментов-амилаз: α -амилазы, р-амилазы, амилоглюкозидазы, ферменты для удаления разветвлений и мальтаза, которая действует на мальтозу, высвобождая глюкозу.

Фермент пектиназа необходим для разложения пектина. К ним относятся пектинэстеразы и деполимеразы. Пять углеводов и шесть углеводов будут преобразованы в промежуточные продукты C_2 и C_3 , а также для восстановления носителей электронов (например, никотинамид-аденин-динуклеотид-гидрид).

Большинство анаэробных бактерий подвергаются метаболизму гексозы по пути Эмдена-Мейерхофа-Парнаса, который продуцирует пируват в качестве промежуточного продукта наряду с никотинамид-аденин-динуклеотид-гидридом. Пируват и никотинамид-аденин-динуклеотид-гидрид превращаются в конечные продукты ферментации, такие как лактат, пропионат, ацетат и этанол, в результате другой ферментативной активности, продуцируемой микроорганизмами.

Ацетат и H_2 образуются непосредственно в результате ацидогенной ферментации сахаров и аминокислот, оба продукта в основном образуются в результате ацетогенеза и дегидрирования высших летучих жирных кислот.

Ацетогенные бактерии, продуцирующие H_2 , способны вырабатывать ацетат и H_2 из высших жирных кислот. Это облигатные микроорганизмы.

Таким образом, использование методов совместного культивирования с участием потребителей H_2 , таких как метаногены и сульфатредуцирующие бактерии, может способствовать биохимическому распаду жирных кислот.

Из-за высоких требований к свободной энергии производство H_2 с использованием ацетогенов, как правило, энергетически невыгодно. Системы совместного культивирования обеспечивают благоприятные условия для разложения жирных кислот до ацетата и CH_4 или H_2S . В дополнение к разложению длинноцепочечных жирных кислот этанол и лактат также превращаются в ацетат и H_2 ацетогенными бактериями вместе с *Clostridium formicoaceticum*.

Образующийся H_2 создает давление в биореакторе. Парциальное давление H_2 влияет на свободную энергию, связанную с превращением этанола, пропионата, ацетата и водорода или диоксида углерода во время метановой ферментации. Низкое парциальное давление H_2 (5-10 атм), по-видимому, является существенным фактором разложения пропионата до CH_4 .

Метаногены физиологически объединены как продуценты метана при анаэробном сбраживании. При этом анаэробном сбраживании ацетат и H_2 или CO_2 являются основными субстратами, присутствующими в природной среде. Существуют и другие субстраты, такие как формиат, метанол, метиламины и CO . Они также преобразуются в CH_4 .

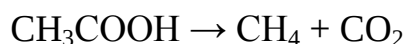
Метаногенные микроорганизмы являются облигатными анаэробами, и для их роста требуется окислительно-восстановительный потенциал менее -300 мВ. Выделение и культивирование этих микробов является сложной задачей из-за технических трудностей, возникающих при обращении с ними в условиях, полностью свободных от кислорода. С использованием усовершенствованных методов выделения метаногена в настоящее время выделено более 40 штаммов чистых метаногенов.

Существуют две основные группы метаногенов: потребители H_2 и CO_2 , и потребители ацетата.

Некоторые потребители H_2 и CO_2 также могут использовать формиат. Ограниченное число штаммов могут потреблять ацетат, например, такие виды, как *Methanosarcina* и *Methanothrix*.

Поскольку в естественной среде образуется большое количество ацетата, метаносарцина и метанотрикс, они играют важную роль в завершении анаэробного сбраживания и в накоплении H_2 .

Общая реакция может быть выражена следующим образом:



В этой реакции небольшая часть CO_2 также образуется из углерода, полученного из метильной группы; предполагается, что пониженный потенциал, образующийся из метильной группы, может снизить уровень CO_2 до CH_4 .

Разложение органического вещества с образованием метана основано на сложном взаимодействии нескольких различных групп бактерий (консорциумов). Для наилучшей эффективности работы биореактора необходимо, чтобы эти группы бактерий находились в нем в динамическом и гармоничном равновесии.

Изменения условий окружающей среды могут повлиять на это равновесие и привести к синтезу промежуточных продуктов, которые могут повлиять на общий процесс. Важно понимать основные микробиологические и биохимические пути, чтобы максимально ускорить процесс очистки и производство биогаза.

Сегодня важность поддержания правильного баланса между двумя фазами признана, и двухфазная концепция широко используется для управления анаэробным процессом.

Биодеградация органических отходов до метана с использованием смешанной культуры требует скоординированной метаболической активности различных микробных популяций.

Необходимо контролировать ключевые контрольные параметры, которые влияют на скорость разложения органических веществ, выход восстановленных метаболитов и термодинамическую эффективность процесса анаэробного

сбраживания. Эффективное усвоение органических веществ требует комбинированного и скоординированного метаболизма различных видов анаэробных бактерий.

Из анаэробных биореакторов были идентифицированы и выделены четыре различных типа бактерий и их функции в анаэробном сбраживании. Метаногенные бактерии играют важную роль в анаэробном сбраживании, поскольку их уникальный метаболизм контролирует скорость разложения органических веществ. Они также направляют поток углерода и электронов, удаляя токсичные промежуточные метаболиты и повышая термодинамическую эффективность межвидового метаболизма.

Чтобы понять промежуточный метаболизм при анаэробном сбраживании, необходимо изучить метаболические факторы. Эти метаболические факторы контролируют скорость разложения органических веществ, поток углерода и электронов, термодинамическую эффективность в чистых и смешанных культурах и бактерии, связанные с производством биогаза. Это фундаментальное исследование также помогает определить несколько контрольных параметров, которые могут быть разработаны для улучшения процессов метаногенеза и анаэробного сбраживания.

Существует несколько различных технологий аэробной очистки: обычный активированный ил, реактор биопленки с движущимся ложем, мембранный биореактор.

В первом случае органическое вещество расщепляется аэробными микроорганизмами в резервуаре для аэрации. В процессе образуется биологический шлам, отделяемый в резервуаре для осаждения.

В реакторе биопленка растет на пластиковых носителях, подвешенных и циркулирующих в резервуаре для аэрации.

Мембранный биореактор это передовая технология, сочетающая процесс активированного ила с мембранной фильтрацией.

Стоки с биологических очистных сооружений могут не обладать характеристиками, необходимыми для прямого повторного использования. Однако,

наиболее перспективными видами использования очищенной воды являются сельскохозяйственное орошение [36], разведение рыбы и пополнение запасов грунтовых вод. Конструкция сооружений биологической очистки должна обеспечивать характеристики сточных вод, необходимые для повторного использования. Сточные воды чаще всего не соответствуют этим строгим стандартам и требуют доработки перед повторным использованием. Однако следует отметить, что многие методы улучшения качества сточных вод не подходят для использования в развивающихся странах и являются слишком дорогостоящими [50].

Повторное использование сточных вод в сельскохозяйственных целях является давней и распространенной практикой. Качество воды для повторного использования важно как для здоровья работников, так и для конкретной области применения, для которой она используется. Проблемой могут быть микроэлементы, токсичные для сельскохозяйственных культур; например, бор, компонент многих коммерческих стиральных порошков, который не удаляется обычным процессом очистки, хорошо известен как токсикант цитрусовых культур.

Также возможно их использование для выращивания рыбы. Наиболее популярными видами рыб, которые успешно выращиваются в сточных водах, являются карп и тилапия. Толстолобик и большешершень способны непосредственно питаться планктоном. Популярность карпа во многом обусловлена его быстрым ростом и, следовательно, высокой продуктивностью в условиях пруда.

Сообщается, что в Европе продуктивность карпа в прудах, питаемых сточными водами, колеблется от 400 до 900 кг/га в год, тогда как благодаря тщательному кормлению и смешиванию видов рыб продуктивность достигает 5000-7000 кг/га в год. Продуктивность пруда около 1000 кг/га в год не является редкостью в Азии.

Сточные воды также могут использоваться для целенаправленного пополнения запасов подземных вод. Такие стоки не должны содержать тяжелых металлов, содержание азота и фосфора должно составлять менее 50 и 10 мг/л

соответственно, а количество фекальных палочек всегда должно составлять менее 1000/100 мл.

Бытовые сточные воды успешно используются при выращивании овощей на гравии, а не на почве, в соответствии с практикой садоводства, известной как гидропоника. В то время как рыба и утки выращиваются в рыбоводных прудах, стоки из этих прудов используются для гидропоники, и, наконец, стокам из гидропонного бассейна разрешается просачиваться в почву.

Такой схеме стоит следовать в сельских районах развивающихся стран. У гидропоники большое будущее в таких странах, как Персидский залив и Ближний Восток, где не хватает воды и спрос на овощи может быть удовлетворен с помощью гидропоники.

В коммунальной практике сточные воды могут повторно использоваться для мытья дорог, выращивания деревьев (вдоль дорог) и полива газонов и парков. Сточные воды, которые будут использоваться для полива полей для гольфа, промывки улиц, газонов и т.д., должны быть хлорированными, чтобы поддерживать количество кишечной палочки ниже 1000/100 мл.

Одним из недостатков биологического метода очистки является то, что извлечение ценных металлов для дальнейшего использования представляется трудновыполнимой задачей.

Так как для биологического окисления требуются живые организмы, качество очистки напрямую зависит от стойкости этих организмов к различным веществам. На практике часто возникают проблемы с повышенной смертностью живых организмов, используемых в биосооружениях, от некоторых веществ. Несмотря на то, что биологические методы недороги и экологичны, их использование требует наличия больших площадей, технического оснащения и надлежащего обслуживания операций.

Таким образом, применение биологической обработки для очистки стоков малоэффективно и представляет ряд трудностей [34].

Наиболее предпочтительным методом удаления очистки стоков промышленных предприятий из-за его простоты и эффективности является адсорбция

[51]. В последнее время все чаще проявляется интерес к получению более экологичных адсорбентов. В частности, значительная работа проведена по использованию как природных материалов, так и их модификаций. Природные материалы во многих случаях относительно дешевы, возобновимы, имеются в большом количестве и обладают значительным потенциалом для модификации и, в конечном итоге, улучшения их адсорбционных способностей. Особый интерес представляют отходы производства и потребления растительного происхождения. Используя такие отходы можно решить сразу две экологические проблемы: очищение водных сред от загрязнителей и вторичное использование растительных отходов [52].

Имея функциональные группы, такие как амино, карбоксил, фенольный гидроксил и тиол, адсорбенты на основе целлюлозы способны удалять отдельные ионы тяжелых металлов посредством ионного обмена, электростатического притяжения, гидрофобных действий [53].

Лигнин является полимером ароматических субъединиц, который присутствует в стенках клеток растений. В последние десятилетия лигнин привлек значительное внимание в качестве адсорбента для различных типов неорганических и органических загрязнителей в воде из-за его уникальных физико-химических свойств, биосовместимости, низкой стоимости, доступности и наличия активных участков для связывания загрязняющих веществ. Лигнин является вторым по распространенности биополимером в природе и получается из производства целлюлозы и бумаги. Лигнин окружает целлюлозу и гемицеллюлозу и обеспечивает прочность клеточных стенок растений. Он характеризуется аморфной структурой и высокой устойчивостью к химической и биологической деградации. Благодаря большой площади поверхности и пористости, лигнин или богатая лигнином биомасса является интересным сырьем для производства сорбента [54,55-57].

Множественные исследования показывают, что отходы получения риса [58], пшеницы [59], древесные опилки [60], хлопковые отходы [53], банановые отходы [61], кукурузные стебли [62], апельсиновая корка [63], кора эвкалипта [64], кофейные отходы [65] и многих других материалов, демонстрирующих

разнообразие и возможность использования этого сырья для удаления такого загрязнителя, как анионный краситель.

Обычные сельскохозяйственные отходы растительного происхождения представляют собой сложную комбинацию целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина и представляет собой лигноцеллюлозную биомассу. Целлюлоза состоит из D-глюкозы, и широко известна своей более высокой кристалличностью [66]. Однако гемицеллюлозная часть (такая как пентоза и гексоза) беспорядочно ориентирована в цепочках целлюлозы и, как известно, отрицательно влияет на кристалличность [67-68]. В строении целлюлозы есть гидроксильные группы. Они способствуют высокой адсорбционной способности. По той же причине их поверхность электроотрицательна, и они сильнее притягивают катионные загрязнители, поскольку катионы легко присоединяются к анионным гидроксильным группам. Для эффективного удаления анионных загрязнителей их свойства необходимо изменить с помощью модификации. Модификация приводит как к физическим, так и к химическим изменениям со структурным улучшением, необходимым для эффективных адсорбционных свойств, таких как более высокие активные центры, более высокие площади поверхности, увеличенные размеры частиц и пор, улучшенная пористость и объемы пор.

Как упоминалось выше, из-за электроотрицательной природы поверхности сельскохозяйственных отходов (т.е. лигноцеллюлозной структуры) анионные загрязнители проявляют отталкивающий эффект, если поверхность адсорбента не модифицирована [53].

Модификация поверхности адсорбента является одной из наиболее интересных стратегий, приводящая как к физическим, так и к химическим изменениям со структурным улучшением, необходимым для эффективных адсорбционных свойств, таких как увеличение количества активных центров, площади поверхности, размеров пор, улучшение пористости и объемов пор. Модификация может быть механической, химической, термической.

Механическая модификация заключается в уменьшении размеров адсорбента [69]. Она может включать некоторую химическую обработку (например, в целях

очистки), но это не обязательно приведет к изменению химических групп или ионного состава.

Принцип второй (т.е. химической) модификации прямо противоположен. Химическая обработка проводится для того, чтобы сделать адсорбент химически более взаимодействующими с анионными загрязнителями [63].

С помощью процессов высокотемпературной карбонизации биоматериал становится углеродсодержащей массой [70], что позволит обильно развить пористую структуру, которая увеличивает площадь поверхности активированного угля, что ускоряет захват и удержание поглощаемых веществ.

Механическая модификация состоит из распиловки и просеивания для получения частиц желаемого размера. Адсорбент помещают в обычный лопастной фрезерный аппарат периодического действия. Обычно этот фрезерный аппарат включает фрезерную трубку, а также лезвия из нержавеющей стали [71-73].

Гидроксильные функциональные группы, присутствующие в целлюлозе, дают возможность осуществлять различные химические модификации целлюлозных субстратов, которые могут повысить их гидрофобность [74]. Такой вид модификации представляет интерес потому, что позволяет увеличить число катионных групп на поверхности сорбента. Это позволяет увеличить эффективность адсорбции.

Химическая модификация бывает четырех видов:

- обработка веществами на основе аминов;
- обработка катионными поверхностно-активными веществами;
- обработка четвертичными аммонийными соединениями;
- обработка кислотными растворами.

Для химической модификации лигноцеллюлозной биомассы исследователи часто выбирают различные соединения, богатые аминами, которые легко связываются с лигноцеллюлозой и притягивают анионные загрязнители. Однако, для эффективного изменения структуры лигноцеллюлозной биомассы часто требуется несколько стадий химической обработки.

Например, Вонг и др. использовали полиэтиленимин для обработки кофейных отходов [62]. В ходе исследования отходы переработки кофе пропитывали раствором полиэтиленимина. Температура обработки была установлена порядка 60-70 °С. Продолжительность обработки – 6 ч. После пропитки из полученного материала получили гранулы. Связующее – глутаровый альдегид. Это обеспечило максимальную адсорбцию реактивных красителей черный 5 и красный конго, на уровне 77,5 мг/г и 34,4 мг/г соответственно. Сравнение с адсорбцией немодифицированными кофейными отходами подтвердило повышение эффективности за счет химической модификации.

В работе [75] показано увеличение адсорбционных свойств нанокристаллической целлюлозы, полученной из отходов гречихи, с помощью молочной кислоты. Такая модификация отличается дешевизной, высокими сорбционными свойствами и экологичностью. Бралась 9 проб наноцеллюлозы с различным временем вымачивания в кислоте и определялось наиболее оптимальное время вымачивания. С помощью красителя конго красного определялась площадь поверхности полученного материала.

В другом исследовании для получения конечного аминокислотного порошка из пшеничной соломы применяли обработку этилендиамином (45 мин при 8 °С) и триметиламином (120 мин при 85 °С), что позволило повысить способность порошка к адсорбции [59].

Опилки, обработанные нановолокнами, полученными путем полимеризации анилинового мономера и окислителя FeCl_3 , сорбировали до 212,97 мг/г красителя кислотно-красного цвета [76].

В следующем исследовании [53] модификацию производили хитозаном.

Адсорбент на основе амина также был получен в виде нанокомпозита. Например, целлюлоза из банановой кожуры была объединена с хитозаном и наночастицами серебра, чтобы исследовать ее пригодность для адсорбции красителя реактивного апельсина 5. Был достигнут уровень максимальной адсорбционной способности 125 мг/г [61].

Обработка катионными поверхностно-активными веществами обычно увеличивает содержание алифатического углерода в биомассе [62], но, что наиболее важно, они индуцируют образование катионных групп на поверхности, которые способствуют удалению анионного загрязнителя. Было проведено несколько исследований по модификации лигноцеллюлозной биомассы с использованием различных катионных поверхностно-активных веществ. К ним относятся цетилпиридиния бромид [62, 77, 78, 79], гексадецилпиридиния хлорид моногидрат [80], цетилтриметиламмоний бромид [81] и гексадецилтриметиламмоний бромид [82].

Среди нескольких доступных модифицирующих агентов H_3 , PO_4 и $ZnCl_2$ наиболее широко используются для активации лигноцеллюлозных адсорбентов. Для сравнения, многие авторы отдают предпочтение H_2SO_3 , H_3PO_4 , лимонной кислоте и $NaOH$ к $ZnCl_2$ для модификации листьев, поскольку они являются экологически чистыми по своей природе. Они обладают способностью образовывать мезопоры с большим объемом и диаметром и большой площадью поверхности. Кроме того, производимый активированный уголь обычно подходит для использования на пищевых и фармацевтических предприятиях. Таким образом, использование H_3PO_4 в качестве модифицирующего агента дает такие преимущества, как легкое извлечение углеродного продукта в процессе переработки, образование большого количества активированного угля и отсутствия токсического действия полученного материала.

Механизм реакции для каждого активирующего реагента индивидуален, например, $ZnCl_2$ усиливает извлечение молекул H_2O из структур лигноцеллюлозных материалов, в то время как H_3PO_4 химически связывается в лигноцеллюлозных материалах. Модификация химического состава поверхности листьев – это новый, эффективный и перспективный метод применения углерода во многих областях. Модификация листьев включает окисление и последующее нанесение на поверхность листьев новых молекул, таких как циклодекстрины, и функциональных групп, таких как $-NH_2$ и $-COOH$. Различные методы модификации для достижения окисления – кислотные, щелочные, озоновые, микроволновые и плазменные [83-85].

Хороший результат (адсорбционная способность 13,39 мг/г в отношении реактивного красного 196) был зарегистрирован при использовании концентрированной HCl для обработки древесных опилок [60].

Также сообщалось о несколько более высокой адсорбции, например, 40,98 мг/г в отношении черного дримарена CL-S, полученной с помощью модифицирования HCl шелухи арахиса [86].

Более высокая эффективность удаления была достигнута с помощью обработки отходов ферментации азотной кислотой, при которой, как сообщалось, структура сырой биомассы протонируется, заменяя доступные в природе ионные соединения, что приводит к адсорбции реактивной сажи 5 в количестве 185,2 мг/г [87]. Интересны были бы последующие исследования на тему модификации адсорбентов с помощью азотной кислоты.

Некоторые исследования показали изменение способности поглощения красителей модифицированными образцами листьев. Замечено, что анионные красители адсорбировались более эффективно на образцах адсорбента, полученных путем термической обработки в потоке водорода при повышенных температурах [88-89].

Модификация с помощью оксидов и солей металлов также показала высокую эффективность [90-92]. Такие способы модификации показали значительную эффективность.

В целом, тенденция показывает, что эффективное удаление загрязнителя химически модифицированными адсорбентами в большей степени зависит от методов модификации, а не от типа загрязняющего вещества.

Например, кислотная модификация лигноцеллюлозы часто приводила к снижению эффективности как кислотных, так и реакционноспособных загрязнителей, хотя сообщалось, что адсорбционная способность обоих видов была выше при использовании химических веществ на основе аминов.

Модель Ленгмюра наилучшим образом описывает изотерму адсорбции с соответствующими максимальными адсорбционными емкостями 0,39 мг/г (рисовые отруби), 0,35 мг/г (рисовая шелуха), 0,39 мг/г (стручки *Moringa oleifera*) и

0,36 мг/г (жом сахарного тростника). Применение тех же адсорбентов для адсорбции метилпаратиона из проб сточных вод дало процент удаления 99, 97, 98 и 99 % рисовых отрубей, рисовой шелухи, стручков *Moringa oleifera* и жома сахарного тростника соответственно. Исследования по термодинамике показали экзотермическую, спонтанную реакцию, которая была осуществима при низкой энтропии. С другой стороны, энергия адсорбции, полученная из модели Дубинина-Радushкевича, составляет от 10,1 до 11,6 кДж/моль, что указывает на химический механизм адсорбции.

При модификации аминными веществами полученные адсорбенты были более эффективны для адсорбции анионных веществ. Вероятно, это было связано с большим количеством катионных аминогрупп в этих соединениях.

Термическая модификация отходов растительного происхождения в основном проводится для получения активированного угля (АУ). АУ – это усовершенствованная форма угля с большей удельной поверхностью, что позволяет эффективнее использовать его при адсорбции [93, 94].

По оценкам, в 2021 году оборот АУ во всем мире составит 5,7 млрд долларов США, и, по прогнозам, он достигнет 8,9 млрд к 2026 году [95].

В целях экономии ценных ресурсов для производства АУ вместо древесного угля используются различные отходы растительного происхождения. Такие отходы богаты углеродом, экономически эффективны, возобновляемы и находятся в изобилии [96].

Карбонизация и активация – это два основных этапа, которые необходимы для получения АУ [97]. Применяется физическая, химическая, биологическая активация [98]. Для повышения адсорбционных свойств используются несколько методов и их комбинаций, таких как химическая обработка, окисление воздухом, электрохимическое окисление, а также плазма, микроволновая печь и озон, обработка переменным током [99-103].

Выяснено, что анионные красители на образцах адсорбента, полученных путем термической обработки в потоке водорода при повышенных температурах,

поглощались быстрее с учетом их диспергирующего и / или электростатического взаимодействия и хорошо развитой пористости структуры полученного сорбента [104].

Правильный выбор материалов может повысить эффективность адсорбционных возможностей АУ за счет развития его пористой структуры (общий объем пор, распределение пор по размерам) и функциональных свойств поверхности [105].



Рисунок 1.2 – Схема этапов термической модификации растительных отходов для получения адсорбента

Основные функциональные группы на поверхности АУ, которые отвечают за адсорбцию, бывают карбоксильными, карбонильными, фенольными, лактонными и хиноновыми.

Положительный заряд на поверхности АУ может быть получен путем использования NaOH при модификации его поверхности и последующее использование готового модифицированного АУ для удаления красителей. NaOH эффективен для модификации поверхности. По сравнению с обычной поверхностью АУ, результаты модифицированного угля показали более высокую максимальную адсорбционную способность [98].

Композитный сорбент (КС) – сорбент, состоящий из нескольких различных материалов.

Для повышения эффективности необходимо получение композитов путем армирования отходов в разработанную матрицу. Как правило, проадсорбирующий материал образует сплошную фазу, в то время как армирующий компонент

образует дисперсную фазу. Такие армированные модифицированные композиты обладают более высокой удельной и механической прочностью при высокой стойкости к коррозии, окислению и другим химическим веществам. Такие композиты также обладают большой площадью поверхности и применимы к различным условиям рабочей среды. Способность различных КС к адсорбции красителя в значительной степени зависит от pH раствора красителя [106].

При $\text{pH} > 7$ отрицательно заряженная поверхность композита отталкивает анионы и, следовательно, ограничивает их дальнейшее поглощение. Однако при $\text{pH} < 7$ проактивные центры уменьшаются по мере вымывания частиц металла из адсорбента, тем самым снижая эффективность удаления [107, 108].

Было замечено, что на эффективность адсорбции влияет уровень кислотности очищаемой воды. В многочисленных исследованиях выявлено, что для адсорбции анионного загрязнителя благоприятным значением pH было указано значение 2 [69, 72, 109, 110], а в некоторых случаях даже 1 [111, 112].

Это напрямую связано с изменением поверхностного заряда лигноцеллюлозы, которая изменяется при более низком pH. Более низкий pH снижает электроотрицательность поверхности и даже может изменить ее на положительный поверхностный заряд [73]. Хотя это рассматривалось как общая тенденция, также сообщалось о некоторых исключениях, при которых pH оказывал незначительное влияние [113], или при которых было обнаружено, что умеренный pH (7,5) более эффективен для лучшей адсорбции [114].

Температура среды протекания процесса также важна, поскольку более высокая температура часто может улучшить подвижность молекул вещества, и, таким образом, замедляющая процесс сила со стороны электроотрицательной поверхности адсорбента уменьшается [115]. В результате большее количество загрязнителя может быть перенесено на поверхность адсорбента. В дополнение к этому, набухание может привести к образованию адсорбента, который может способствовать диффузии частиц внутри структуры [115, 116], позволяя большему количеству вещества адсорбироваться на поверхности.

Однако в некоторых случаях исследования по термодинамике показали экзотермическую, спонтанную реакцию, которая была осуществима при низкой энтропии [64, 73, 117]. В таком случае повышение температуры замедляло реакцию адсорбции [64, 118].

Полученные результаты указывают на то, что дозировка адсорбента и начальная концентрация красителя играют важную роль в способности материалов к поглощению поллютантов из растворов.

Для повышения их количественной селективности по целевым тяжелым металлам требуется исследование новых параметров. Следовательно, требуются целенаправленные усилия для проектирования и модификации адсорбционной системы, особенно для тех, которые связаны с большим количеством недорогих промышленных отходов.

Методов очистки сточных вод от тяжелых металлов много. Каждый основывается на физическом, химическом, механическом или комбинированных процессах. У каждого метода есть свои преимущества и недостатки. Высоким уровнем эффективности обладает метод адсорбции. Наиболее интересным направлением исследования является очистка сточных вод сорбентом из растительных отходов. Множество исследований подтверждают высокую эффективность адсорбции модифицированных отходов. Учитывая дешевизну и возобновляемость ресурса и размера предотвращенного экологического вреда при складировании растительного отхода на свалках и полигонах, этот вид сорбента видится весьма перспективным.

1.5 Проблема образования растительных отходов

Фрукты и овощи являются наиболее часто потребляемыми продуктами в мире из-за их высокого содержания питательных веществ и полезных компонентов для здоровья [119]. Производство фруктов и овощей значительно увеличилось в ответ на растущий спрос на свежие продукты в результате роста населения и перехода к изменению привычек питания. Ежегодно по всему миру собирается около 765 млн. т

фруктов. Мировое производство фруктов более чем удвоилось с 1990 года, увеличившись с 400 млн. т в 1990 году до 865 млн. т в 2017 году. С примерно 680 млн. т в 2000 году до примерно 1000 млн. т в 2017 году объем производства овощей вырос более чем на 60 % (по данным компании Statista за 2018 год).

Однако это увеличение производства привело к огромным отходам и потерям. Согласно исследованию 2019 года, проведенному Продовольственной и сельскохозяйственной организацией Объединенных Наций, потери фруктов и овощей после урожая достигли 20 %, уступая только корням, клубням и масличным культурам на 25 %.

Такое количество отходов приводит не только к серьезным экономическим и социальным потерям. Биологическое разложение пищевых отходов в мусорках, на полигонах и свалках сопровождается образованием парниковых газов, таких как углекислый газ (CO_2) и метан.

Количество таких отходов из года в год увеличивается. По результатам подсчетов Института мировых ресурсов, если бы пищевые отходы были страной, они были бы третьим по величине эмитентом углерода в мире после США и Китая.

На образование растительных отходов влияют следующие факторы:

а) фрукты и овощи содержат несъедобные части, которые должны быть выброшены (корни, шкурки, семена, ядра, кожура, скорлупа, листья и т. д.);

б) необработанные фрукты и овощи очень быстро портятся, что увеличивает вероятность ухудшения качества перед употреблением и, поскольку овощи и фрукты дешевле, чем мясо и рыба, потребители меньше беспокоятся об их порче [119];

в) из-за нарушения технологии выращивания и условий хранения при сборе урожая, содержания на складах, транспортировке и распределении, переработке, а также на уровнях розничной торговли и потребителей [120, 121].

Размер и характер потерь варьируются в зависимости от стадии производства, разнообразия урожая, экономического развития и социальных взглядов в конкретном регионе [119, 120-123].

До 25 % фруктов и овощей никогда не покидают мест их выращивания. Это может быть связано с потерями продукта от вредителей, болезней или погоды, а также

с ущербом, вызванным во время сбора урожая и обработки. Сельскохозяйственные культуры также уничтожаются, когда рыночные цены делают урожай убыточным и когда производители не могут соответствовать контрактным спецификациям продукции, таким как качество или размер.

Существуют значительные различия в типах потерь и отходов, с которыми сталкиваются промышленно развитые и развивающиеся страны. В странах со средним и высоким уровнем дохода, более 40 % фруктовых и овощных потерь происходит на уровнях розничной продажи и потребительском, в то время как в развивающихся странах потери фруктов и овощей в основном происходят на стадиях сбора урожая, хранения и переработки. Согласно недавнему исследованию, потери фруктов и овощей в промышленно развитых странах происходят на этапе сельскохозяйственного производства (сортировки), в основном из-за утилизации продуктов, которые не соответствуют высоким требованиям к качеству, требуемым розничными торговцами (по данным ФАО, 2019). В развитых странах значительная часть растительных отходов образуется на этапах реализации продукта, при этом потребители выбрасывают 15-30 % купленных товаров. В развивающихся странах большая часть потерь приходится на этапы обработки (14-21 % от всех потерь). Отходы, связанные с урожаем, остаются серьезной проблемой, на которые приходится более 10 % от общего объема отходов. Когда потери, связанные с переработкой, в развивающихся странах сравниваются с потерями в развитых странах, ясно, что они значительно выше, чем в развитых регионах [124, 125].

Лучший способ свести к минимуму пищевые отходы – это избежать их образования.

Одним из возможных вариантов сокращения образования отходов на этапе производства является разработка инструментов точного земледелия, которые сочетают дистанционное зондирование с передачей данных на расстоянии. Используя спутники или дроны с сенсорными аппаратами, фермеры могут получить практическую информацию для картирования питательных веществ в почве, выявления роста урожая и быстрого реагирования на угрозы будущему урожаю. Затем эти данные могут быть объединены с прогнозной аналитикой, чтобы помочь запланировать время посадки и сбора урожая, что может

максимизировать срок годности и помочь свести к минимуму образование растительных отходов. Чтобы поддержать широкое распространение технологии точного земледелия необходимы специалисты по агрономии, которые будут помогать фермерам определить, где они могут извлечь наилучшую выгоду из инвестиций в агротехнологии.

Агботы или сельскохозяйственные роботы могут сделать фермы более продуктивными, собирая продукцию, применяя средства защиты растений и поддерживая сады и поля. Дроны могут собирать полезные сельскохозяйственные данные.

Такие технологии требуют привлечения достижений науки и техники, являются экономически затратными.

Еще одним из вариантов сокращения отходов на стадии производства является сокращение растительных отходов путем предоставления производителям точной рыночной информации о спросе, что позволит производить овощи и фрукты в таком количестве, которое необходимо потребителям.

Генная инженерия также может уменьшить количество растительных отходов. С ее помощью ученые могут выводить сельскохозяйственные культуры повышенной урожайности или срока годности, с улучшенными характеристиками (например, увеличенного размера или формы более устойчивой к наводнениям и засухе).

Следующий уровень, на котором возможно сокращение образования растительных отходов – доставка. Когда продукты попадают в цепочку поставок, поддержание их при идеальной температуре становится серьезной логистической проблемой. Новым решением в этой области являются одноразовые датчики с передачей данных через Интернет. Эти датчики позволяют в режиме реального времени выявить портящиеся продукты и температуру, которой они подвергаются в течение всего периода доставки: от загрузки до конечного потребителя.

Такие датчики уже доступны для приобретения. Например, это датчики FoodFresh от компании DART SENSORS. Датчик FoodFresh обеспечивает комплексное решение для обнаружения начала порчи пищевых продуктов, поскольку он очень чувствителен к газам разложения фруктов, овощей. Датчик представляет собой двухэлектродный датчик – компактный, быстро реагирующий,

недорогой и не потребляющий энергии. Он идеально подходит для классификации светофора, при которой зеленый цвет будет полностью прозрачным, желтый – предупреждение о зарождающейся порче, а красный – подтверждение того, что порча произошла. Датчик может быть сконфигурирован как анализатор непрерывного действия, но во многих случаях более подходящим может быть образец с прерывистой перекачкой.

Одной из последних разработок в области продления сроков хранения пищевых продуктов является использование облучения [126].

Облучение пищи (радуризация) – это обработка пищи ионизирующим излучением. Оно используется для уменьшения заражения вредителями, задержки порчи и предотвращения заболеваний, вызванных микроорганизмами.

Продукты питания подвергают воздействию больших доз γ -лучей, рентгеновских лучей или электронов. Эти фотоны и электроны не вызывают ядерных реакций и, таким образом, не создают остаточной радиоактивности. (Некоторые формы ионизирующего излучения, такие как нейтронное облучение, вызывают остаточную радиоактивность. Они не используются для облучения продуктов питания). Источником γ обычно является ^{60}Co или ^{137}Cs , последний изотоп является основным побочным продуктом ядерной энергии. Кобальт-60 γ -лучи в среднем 1,25 МэВ, в то время как ^{137}Cs имеют 0,67 МэВ и менее проникающие. Рентгеновские лучи, используемые для облучения продуктов, создаются с напряжением до 5 млн. вольт и, таким образом, имеют энергию фотонов до 5 МэВ. Электроны, используемые для облучения продуктов питания, ускоряются до энергии до 10 МэВ. Чем выше энергия в частице, тем больше проникает излучение и тем больше ионизации оно может создать [127].

Как правило, чем проще организм, тем больше радиации он может переносить. Текущее лицензирование позволяет применять до 1000 Gy к свежим фруктам и овощам, что называется низкой дозой при облучении пищевых продуктов. Такой дозы достаточно, чтобы предотвратить или уменьшить рост многих микроорганизмов [128].

Облучение продуктов питания – это эффективная технология обработки продуктов питания радиационным излучением. Результатом является устранение насекомых и патогенов и, как следствие, продление срока годности. Облучение пищевых продуктов продемонстрировало ценные и имеет практические преимущества при интеграции в установленную систему безопасного обращения и распределения пищевых продуктов.

В то же время, облучение высокого уровня приводит к значительным и химически измеримым изменениям в продуктах питания. Оно вызывает около 15 % потери питательных веществ и 25 % потери витаминов, а также некоторые изменения вкуса. Такие потери похожи на те, которые происходят при обычном замораживании и приготовлении пищи [129].

Маркетинг нестандартных продуктов – это еще одно решение для сокращения образования растительных отходов. Для таких культур, как картофель и бананы, существуют определенные стандарты и ожидания покупателей по размеру и форме продукта. По этой причине до 40 % этих продуктов может быть выброшено. Маркетинг заключается в перенаправлении таких продуктов на другие производства. Например, замороженные фрукты и овощи превращаются в пюре или порошки для производства смузи или натуральных красителей, нестандартные бананы – в безглютеновую муку и пищевые добавки.

Благодаря умной упаковке для пищевых продуктов скоропортящиеся продукты могут оставаться свежими гораздо дольше.

Несмотря на негативное воздействие пластиковой упаковки на окружающую среду, упаковка пищевых продуктов имеет решающее значение для сохранения свежести и безопасности пищевых продуктов.

Исследовательские организации и промышленность усердно работают над разработкой упаковки нового поколения, которая выходит за рамки базовой пластиковой упаковки. Вместо того, чтобы просто служить барьером, "активная" и "интеллектуальная" упаковка взаимодействует с продуктом, чтобы предотвратить порчу. Нанотехнологии все чаще применяются для создания упаковки, которая

может выпускать антиоксиданты или антимикробные препараты, чтобы сохранить содержимое свежим.

Умная упаковка для пищевых продуктов, которая может отслеживать состояние продукта и обнаруживать, когда срок годности продуктов истек, также может быть разработана в недалеком будущем. Отраслевое и научно-исследовательское сотрудничество в Австралии работает над печатными датчиками пищевых чернил, которые могут измерять качество продуктов питания, обнаруживая газы, производимые бактериями.

В некоторых странах мира работают приложения, с помощью которых можно отдать продуктовые излишки нуждающимся. Такие приложения, как Bring Me Home и Y Waste, позволяют потребителям покупать качественные излишки продуктов питания по сниженной цене у поставщиков-партнеров, таких как экологически чистая версия Uber Eats. Для покупки и продажи оптом Yume выступает в качестве онлайн-платформы для торговли излишками продуктов питания, которые могут потерять потребительские качества в процессе транспортировки между пищевыми предприятиями.

Так как мы не можем гарантировать, что все наши продукты будут полностью съедены, возникает необходимость утилизации растительных отходов. Отходы можно превратить в ценные ресурсы, включая удобрения, энергию и множество инновационных продуктов, от фармацевтических препаратов до строительных материалов.

Потоки растительных отходов часто оцениваются с точки зрения их физических, химических и биологических характеристик, чтобы определить их потенциал в качестве сырья для ряда процессов [121]. Анализ состава отходов имеет решающее значение, поскольку он определяет, подходят ли отходы для утилизации тем или иным способом. Некоторые из наиболее широко изученных физических характеристик включают влажность, зольность, общие и летучие твердые вещества, теплота сгорания. Биологические (наличие патогенов и микроорганизмов) и химические (содержание целлюлозы, гемицеллюлозы, крахмала, белка, жира, общий органический углерод, фосфаты, азоты,

биологическая потребность в кислороде, pH и тяжелые металлы) показатели оцениваются реже [123, 130].

Основные способы утилизации растительных отходов представлены на рисунке 1.3.

Способы утилизации

Свалка. Мусор вывозится и уничтожается на специально предназначенных для этого полигонах, в котлованах, недействующих шахтах и карьерах. Недостаток – способность накапливаться, выделять опасные для окружающей среды вещества.

Термическая обработка. Для реализации используются специальные мусоросжигательные печи и котлы. Испорченные продукты с их помощью превращаются в полезную энергию: электричество, тепло. Основной минус – выделение токсинов.

Биологическая переработка. Заключается в перегнивании, компостировании, глубокой сушке биологического сырья для получения полезных органических удобрений. Недостаток – большие затраты, низкая эффективность методики.

Рисунок 1.3 – Основные способы утилизации растительных отходов

Растительные отходы (фрукты, овощи) имеют высокое содержание влаги (80-90 %), богаты биоразлагаемыми органическими соединениями и являются богатыми источниками углеводов, крахмала, целлюлозы, растворимых сахаров, минералов и органических кислот [123]. Углеводы являются наиболее распространенным компонентом фруктов и овощей, на которые приходится 70-90 % их сухого веса [131].

Анализ показывает, что, учитывая высокое содержание влаги и органического вещества в отходах, биохимические и электрохимические пути утилизации являются наиболее очевидными для переработки растительных отходов, и что разные способы утилизации могут быть использованы для создания широкого спектра биопродуктов, включая жидкие продукты (биоэтанол, летучие жирные кислоты), газообразные продукты (метан и водород) и твердые продукты (метан и водород) (дигестат и гидроуголь).

Простой способ переработки пищевых отходов – это производство богатых питательными веществами удобрений. Бытовое компостирование перерабатывает пищевые отходы в среде, где доступно много кислорода. Грибы и бактерии расщепляют белки, жиры и углеводы в отходах на компост и CO_2 . Когда он высвобождается в результате распада органических веществ, CO_2 не считается парниковым газом – растения улавливают CO_2 из атмосферы в течение своей жизнедеятельности, и этот CO_2 просто возвращается в атмосферу, когда они разлагаются, поэтому это углеродно-нейтральный процесс. Сегодня производится много различных модификаций аппаратов для переработки продуктов питания, которые могут сократить пищевые отходы в быту, на производстве и в сфере обслуживания.

Крупномасштабные установки, управляемые коммунальными компаниями, используют закрытые емкости, где кислород сводится к минимуму. Такой процесс называется анаэробным сбраживанием.

Недостатком процессов брожения в качестве способа утилизации растительных отходов служат большие вложения на строительные работы; необходимость четкого соблюдения технологического процесса; некоторые токсичные компоненты приводят к гибели бактерий.

Растительные отходы могут утилизироваться с производством энергии.

Эффективный метод улавливания метана происходит при анаэробном сбраживании растительных отходов, образованных на промышленных предприятиях. Компания Yarra Valley Water в настоящее время управляет заводом по переработке отходов в энергию под названием ReWaste в северном Мельбурне. Завод ежегодно обрабатывает до 33 000 тонн растительных отходов, и производит энергию для 2000 домов.

Фрукты и овощи имеют самый высокий уровень образования отходов среди всех пищевых продуктов. По оценкам Продовольственной и сельскохозяйственной организации Объединенных Наций, во всем мире 45 процентов фруктов и овощей выбрасываются на различных уровнях в цепочке поставок. Используя научные разработки по химии, биологии и технике, выбрасываемые растительные отходы могут быть переработаны в функциональные и ценные продукты.

В настоящее время исследователи изучают, как волокна в корнеплодах могут быть использованы в сверхпрочном бетоне и как семена манго могут быть использованы для изготовления воска для серфинга. Рисовая шелуха является еще одним универсальным продуктом из-за содержания кремнезема и может применяться в производстве различных материалов, таких как цемент, изоляторы, адсорбенты и различные строительные материалы. Она также может применяться для создания легкого кирпича, устойчивого к огню и термитам. Соединения, извлеченные из кожуры цитрусовых, могут стать ценными фармацевтическими препаратами. Выбрасываемые части фруктов и овощей (такие как кожура, мякоть и листья) часто богаты биоактивными фитохимическими веществами, химическими соединениями, производимыми растениями. Их экстракты можно использовать в пищевых добавках, фармацевтических препаратах и пищевых консервантах. Экстракты и масла, полученные из растительных отходов, также могут быть использованы в высококачественной косметике.

В настоящее время исследователи изучают свойства апельсинов, помогающие при лечении раковых опухолей. Отходы картофеля – еще одна большая возможность. Ученые исследуют использование картофельных отходов для создания пищевых добавок и биопластиков, которые могут использоваться для производства упаковочных материалов и клеев.

Основными химическими веществами, необходимыми для создания биопластиков, являются различные углеводы, жиры и целлюлозное волокно, которые могут быть извлечены из пищевых отходов с помощью таких методов, как сублимационная и гидродинамическая ударная волновая технология. Исследователи из Университета Южного Квинсленда в настоящее время тестируют эти методы на отходах тропических фруктов.

Превращение растительных отходов в биопластик может сократить количество растительных и пластиковых отходов, свести к минимуму выбросы, связанные с производством пластика.

Соединения, извлеченные из пищевых отходов, могут даже использоваться для создания жидкого биотоплива, такого как биодизель и биоэтанол. Биотопливо

может использоваться для приготовления пищи, отопления и выработки электроэнергии, для заправки автомобилей, способствуя уменьшению выбросов.

Таким образом, проблема образования растительных отходов остро стоит перед современным обществом. Для решения проблемы необходим комплексный подход, требующий применения достижений науки и техники, экономических вложений, привлечения высококвалифицированных специалистов. Решение проблем должно быть направлено на сокращение потерь продовольствия на фермах и во время транспортировки, переработки, производства и хранения, сокращения избыточного производства.

В управлении растительными отходами приоритетным направлением является предотвращение превращения продуктов питания в отходы, затем повторное использование непроданной пищи, например, путем пожертвования ее благотворительным организациям по спасению продовольствия или фермерам для корма для животных. Следующим направлением является утилизация растительных отходов.

Резюмируя вышеизложенное, можно сказать, что в настоящее время существует определенное количество методов очистки стоков, загрязненных тяжелыми металлами. Они подразделяются на физико-химические, биологические и биохимические. У каждого метода есть преимущества и недостатки. Очистка с помощью известных методов не всегда позволяет достичь необходимой эффективности очистки и часто имеет высокую стоимость. Следовательно, возникает необходимость в новых исследованиях в этой области и поиске современных экологичных способов очистки жидких сред от тяжелых металлов.

Высокими показателями адсорбции ионов тяжелых металлов обладают нативные и модифицированные промышленные отходы сельского хозяйства и агропромышленного комплекса [132]. Определена проблема образования растительных отходов. Для решения проблемы необходим комплексный подход, требующий применения достижений науки и техники, экономических вложений, привлечения высококвалифицированных специалистов. В управлении растительными отходами приоритетным направлением является предотвращение

превращения продуктов питания в отходы, затем повторное использование непроданной пищи, например, путем пожертвования ее благотворительным организациям по спасению продовольствия или фермерам в качестве корма для животных. Следующим направлением является утилизация растительных отходов.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Определение основных технологических характеристик растительных отходов

Для исследования использовались растительные отходы компании ООО «Интерфрут», занимающейся доставкой пищевых продуктов на предприятия общественного питания.

2.1.1 Отходы измельчались и высушивались согласно [133].

2.1.2 Диаметр полученных частиц определялся по [134]. Метод основан на определении гранулометрического состава твердого биотоплива с помощью отсева на вибрационных ситах. При этом происходит разделение пробы по классам крупности в порядке убывания. Так как размеры частиц менее 25 мм применялся механический сев с использованием сит с размерами ячеек 0,02, 0,04, 0,14, 0,63 и 1,60 мм. Для отсева использовалось механическое устройство для просеивания (грохот). Для уменьшения влияния статического электричества на результат сита заземляли с помощью медной проволоки.

Сев продолжали в течение 30 мин.

2.1.3 Влажность растительных отходов после сушки определялась по [135]. Использовались сушильный шкаф с электронагревом и терморегулятором, оборудованный устройством для подачи воздуха, фарфоровые чашки, весы лабораторные с пределом допускаемой погрешности $\pm 0,1$ г.

Массовую долю общей влаги растительных отходов W_t' , %, рассчитывали по формуле (2.1)

$$W_t' = \frac{(m_2 - m_3) + m_4}{(m_2 - m_1) + m_4} \cdot 100, \quad (2.1)$$

где m_1 – масса пустого контейнера для высушивания, г; m_2 – масса контейнера с пробой до высушивания, г; m_3 – масса контейнера с пробой после высушивания, г; m_4 – масса влаги, собранной с упаковки, г.

2.1.4 Зольность определяли по [136]. Для определения зольности использовались фарфоровые тигли для сжигания, муфельная печь с вентиляцией, весы лабораторные с пределом допускаемой погрешности $\pm 0,1$ мг, эксикатор с осушителем.

Зольность из сухой пробы A^d , %, рассчитывали по формуле

$$A^d = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \cdot 100 \frac{100}{100 - W^a}, \quad (2.2)$$

где m_1 – масса пустого тигля, г; m_2 – масса тигля с навеской пробы, г; m_3 – масса тигля с зольным остатком, г; W^a – массовая доля влаги в аналитической пробе, %.

2.1.5 Теплота сгорания растительных отходов определялась по [137] методом определения высшей теплоты сгорания при постоянном объеме и стандартной температуре 25 °С в калориметрической установке с использованием калориметрической бомбы и способом расчета низшей теплоты сгорания при постоянном давлении.

2.1.6 Химический состав золы определялся рентгенографическим методом по [138]. Также с помощью этого метода определялся состав золы, полученной после сжигания.

2.2 Определение технологических характеристик полученных сорбционных материалов

2.2.1 При определении насыпной плотности золы, полученной после сжигания растительных отходов, (ρ_n) применяется методика [139]. Пустые цилиндры взвешивались. В цилиндр засыпали определенное количество золы порциями по 20 см³. Насыпную плотность материала ρ_n , г/см³, вычисляют по формуле

$$\rho_n = \frac{(m_1 - m_2)}{V}, \quad (2.3)$$

где m_1 – масса цилиндра с навеской, г; m_2 – масса пустого цилиндра, г; V – объем навески в цилиндре, см^3 .

2.2.2 Суммарный объем пор сорбентов С1 и С2 определялся по [140].

Суммарный объем пор V_Σ , $\text{см}^3/\text{г}$, вычисляли по формуле 2.4.

$$V_\Sigma = \frac{(m_1 - m)}{m \cdot \rho}, \quad (2.4)$$

где m – масса сухого сорбента, г; m_1 – масса влажного сорбента, г; ρ – плотность воды, $\text{г}/\text{см}^3$.

2.3 Определение характеристик сточных вод промышленных предприятий, показателей качества воды

Методика определения кремнесодержания. Определение проводится по методике [141, 142].

Кремнесодержание x , $\text{мг}/\text{дм}^3$, рассчитывается по формуле (2.5)

$$x = \frac{c \cdot 50}{V}, \quad (2.5)$$

где c – кремнесодержание, найденное по градуировочному графику, $\text{мг}/\text{дм}^3$, V – объем пробы, см^3 .

Методика определения концентрации общего железа. Концентрация общего железа определяется фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой по [143], основанном на взаимодействии ионов железа в щелочной среде с сульфосалициловой кислотой с образованием окрашенного в желтый цвет комплексного соединения. Интенсивность окраски, пропорциональную массовой концентрации железа, измеряют при длине волны 400-430 нм.

Пробу воды нагревают до кипения и упаривают до объема 35-40 см³. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, ополаскивают 2-3 раза по 1 см³ дистиллированной водой, сливая эти порции в ту же мерную колбу. Затем к полученному раствору прибавляют 1 см³ хлористого аммония, 1 см³ сульфосалициловой кислоты, 1 см³ раствора аммиака (1:1), тщательно перемешивая после добавления каждого реактива. По индикаторной бумаге определяют значение pH раствора, которое должно быть ≥ 9 . Если pH менее 9, то прибавляют еще 1-2 капли раствора аммиака (1:1) до pH ≥ 9 .

Объем раствора в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой, выдерживают 5 мин до появления окраски. Затем производится измерение оптической плотности окраски полученных растворов. Для этого применяется фиолетовый светофильтр ($\lambda=400-430$ нм) и кюветы с толщиной оптического слоя 2-3 см. Измерение производится путем сравнения с 50 см³ дистиллированной воды с добавлением тех же реактивов. Массовую концентрацию общего железа находят по градуировочному графику.

Массовую концентрацию железа C_{Fe} в анализируемой пробе, мг/дм³, с учетом разбавления вычисляют по формуле

$$C_{Fe} = \frac{C_{Fe}^{гр} \cdot 50}{V}, \quad (2.5)$$

где $C_{Fe}^{гр}$ – концентрация железа, найденная по градуировочному графику, мг/дм³; V – объем воды, взятый для анализа, см³; 50 см³ – объем, до которого разбавлена проба.

Методика определения общей жесткости. Общая жесткость воды определяется в соответствии с [144].

Общую жесткость воды $Ж_{общ}$, мг-экв/дм³, вычисляют по формуле

$$Ж_{общ} = \frac{V_T \cdot C_T \cdot 1000}{V_X}, \quad (2.6)$$

где V_T – объем трилона Б, затраченного на титрование, см^3 ; C_T – нормальная концентрация трилона Б, мг-экв/дм^3 ; V_X – объем анализируемой пробы воды, см^3 .

Методика определения общей щелочности. Определение общей щелочности проводится по методике, приведенной в работе [145].

В колбу вместимостью 250 см^3 вносят 100 см^3 анализируемой пробы воды (V_1) и добавляют $0,1 \text{ см}^3$ раствора индикатора фенолфталеина.

Если раствор не окрашивается в розовый цвет, то свободную щелочность анализируемой пробы воды принимают равной нулю.

Пробу, окрашенную в розовый цвет, титруют до обесцвечивания раствором соляной кислоты молярной концентрации $0,02 \text{ моль/дм}^3$ или $0,05 \text{ моль/дм}^3$.

В раствор, использованный для определения свободной щелочности, добавляют $0,1 \text{ см}^3$ смеси индикаторов бромкрезолового зеленого и метилового красного. Для приготовления индикаторов растворяют $(0,200 \pm 0,005) \text{ г}$ бромкрезолового зеленого и $(0,015 \pm 0,002) \text{ г}$ метилового красного в 100 см^3 этилового спирта. Продолжают титровать соответствующим раствором соляной кислоты $0,02 \text{ моль/дм}^3$ или $0,05 \text{ моль/дм}^3$ до изменения сине-зеленой окраски на серую. Регистрируют объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование (V_3). Общую щелочность $\text{Щ}_{\text{общ}}$, ммоль/дм^3 , рассчитывают по формуле

$$\text{Щ}_{\text{общ}} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_3 \cdot 1000}{V_1}, \quad (2.7)$$

где $c(\text{HCl})$ – точная молярная концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм^3 ; V_1 – объем анализируемой пробы воды, взятой для титрования, см^3 ; V_3 – объем раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование до pH 4,5, см^3 .

2.4 Определение адсорбционной емкости сорбента С1

Изучена адсорбция катионов меди сорбентом С1.

Эксперименты проводились на модельных растворах. Применялся раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ концентрацией 50 мг/дм^3 .

Величину адсорбционной емкости A , мг/г, рассчитали по формуле

$$A = \frac{C_{\text{исх}} - C_p}{m} \times V, \quad (2.15)$$

где $C_{\text{исх}}$, C_p – исходная и равновесная концентрации катионов меди, мг/дм^3 , V – объем модельного раствора, дм^3 , m – масса навески, г.

2.5 Определение динамической и полной сорбционной емкости сорбента С1 по отношению к катионам меди

Для определения динамической адсорбционной емкости ДСЕ, мг/г, используется следующая формула

$$\text{ДСЕ} = \frac{V_p C}{m}, \quad (2.16)$$

где V_p – объем очищенной воды после пропускания через колонку, который вышел от начала адсорбции до появления в нем катионов меди, дм^3 ; C – равновесная концентрация раствора, мг/дм^3 ; m – навеска сорбента, г.

2.6 Определение токсичности водной вытяжки сорбента С2 методом биотестирования

Уровень острой летальной токсичности водной вытяжки сорбента С2 определялся по [146] методом биотестирования. В качестве тест-объектов *Daphnia magna* Straus и *Scenedesmus quadricauda* (Turp) Breb.

Методика с тест-объектом *Daphnia magna* Straus основана на установлении различия между количеством погибших дафний в анализируемой пробе (опыт) и

культивационной воде (контроль). Критерием острой летальной токсичности является гибель 50 % дафний и более в опыте по сравнению с контролем за 96 ч биотестирования.

Водную вытяжку наливали в стеклянные сосуды по 100 см³ (опыт). Другие сосуды наполняли таким же объемом отфильтрованной воды из емкостей, где культивируются дафнии (контроль). Повторность в опыте и контроле трехкратная.

В каждый опытный и контрольный сосуд помещали по 10 дафний.

Продолжительность биотестирования составляла 96 ч. Во время биотестирования дафний не кормили.

В конце биотестирования визуально подсчитывали количество живых дафний.

Затем было подсчитано среднее арифметическое значение $\bar{X}_{k(on)}$ по формуле

$$\bar{X}_{k(on)} = \frac{\sum_{i=1}^I X_{k(on)i}}{I}, \quad (2.17)$$

где $\bar{X}_{k(on)i}$ – результат i -го измерения количества живых дафний в контроле (опыте); i – номер измерения количества живых дафний в контроле опыте; $i = 1, \dots, I$; I – количество параллельных измерений количества живых дафний в контроле (опыте); $I = 3$.

Количество погибших дафний в опыте по отношению к контролю A , %, рассчитывали по формуле

$$A = \frac{\bar{X}_k - \bar{X}_{on}}{\bar{X}_k} \cdot 100. \quad (2.18)$$

Методика с тест-объектом *Scenedesmus quadricauda* (Turp) Breb основана на установлении различия между интенсивностью роста водорослей в анализируемой пробе (опыт) и культуральной среде (контроль).

На основании результатов подсчета клеток в каждой капле определяли численность клеток водорослей $X_{k(on)ij}$, кл/см³, в контроле и опыте по формуле

$$X_{k(on)ij} = \frac{m_{k(on)ij}}{nV}, \quad (2.19)$$

где $m_{k(on)ij}$ – количество подсчитанных клеток водорослей в камере в контроле (опыте) для i -той капли и j -го параллельного определения, шт; i – номер капли суспензии; j – номер параллельного определения; V – объем части камеры, имеющей площадь маленького квадрата, см^3 ; n – количество подсчитанных квадратов, шт.

Для каждого параллельного определения в опыте и контроле вычисляли среднее арифметическое численности клеток водорослей в 1 см^3 $\bar{X}_{k(on)j}$, кл/ см^3 , по формуле

$$\bar{X}_{k(on)j} = \frac{\sum_{i=1}^I X_{k(on)ij}}{I}, \quad (2.20)$$

где I – количество капель суспензии, шт.

На основании результатов трех параллельных определений численности клеток водорослей в контроле и опыте находили средние арифметические численности клеток водорослей в контроле (опыте) $\bar{X}_{k(on)}$, кл/ см^3 , по формуле

$$\bar{X}_{k(on)} = \frac{\sum_{j=1}^J \bar{X}_{k(on)j}}{J}, \quad (2.21)$$

где J – количество параллельных определений численности клеток водорослей в контроле (опыте); $J = 3$.

Рассчитали численность клеток водорослей в опыте $\bar{X}_{k(on)}$, %, от их численности в контроле по формуле

$$\bar{X}_{k(on)} = \frac{\bar{X}_{on}}{\bar{X}_k} \cdot 100, \quad (2.22)$$

где $\bar{X}_{on}$ – среднее арифметическое численности клеток водорослей в опыте, кл/см³; $\bar{X}_k$ – среднее арифметическое численности клеток водорослей в контроле, кл/см³.

2.7 Методы статистической обработки данных

Статистика - это отрасль науки, которая занимается сбором, организацией, анализом данных и составлением выводов из выборок. Это требует правильного проектирования исследования, соответствующего отбора образца исследования и выбора подходящей статистической обработки.

Статистические методы, участвующие в проведении исследования, включают планирование, проектирование, сбор данных, анализ, составление значимой интерпретации и отчета о результатах исследования. Результаты и выводы точны только при использовании надлежащих статистических тестов.

Цель состоит в том, чтобы ответить на вопросы или проверить гипотезы. Гипотеза – это предлагаемое объяснение явления. Таким образом, тесты гипотез являются процедурами для принятия рациональных решений о реальности наблюдаемых эффектов.

Меры центральной тенденции являются средними, медианными и режимными. Среднее (или среднее арифметическое) - это сумма всех баллов, деленная на количество баллов. На среднее могут сильно влиять экстремальные переменные. Экстремальные значения называются выходами. Формула для среднего $\bar{x}$

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_i + x_n}{n} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i, \quad (2.23)$$

где x_1, x_i, x_n – значения, полученные при измерениях; n – количество измерений.

Медиана определяется как середина распределения в ранжированных данных (с половиной переменных в выборке выше и половиной ниже медианного значения), в то время как режим является наиболее часто встречающейся переменной в распределении. Диапазон определяет распространение или

изменчивость выборки. Он описывается минимальными и максимальными значениями переменных. Если мы ранжируем данные и после ранжирования сгруппируем наблюдения в процентиля, мы сможем получить лучшую информацию о схеме распространения переменных. В процентилях мы ранжируем наблюдения на 100 равных частей. Затем мы можем описать 25 %, 50 %, 75 % или любую другую процентильную сумму. Медиана – 50-й процентиль. Межквартильный диапазон будет наблюдать в середине 50 % наблюдений о медиане (25-й – 75-й процентиль).

Затем необходимо получить среднеквадратичное отклонение $S_{\bar{x}}$, которое вычисляется по формуле

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n \cdot (n-1)}}. \quad (2.24)$$

Так как измерения проводились три раза, для вычисления доверительного интервала применялось распределение Стьюдента.

Исходя из работы Уильяма Сили Госсета под псевдонимом "Стьюдент", этот метод вышел за рамки своего начала 20-го века и стал фундаментальным инструментом в наборе инструментов науки о данных. Он используется для проверки нулевой гипотезы о том, что нет никакой разницы между средствами двух измерений.

Существует три основных варианта t-теста Стьюдента, каждый из которых адаптирован к конкретным экспериментальным проектам: независимый двухвыборный t-тест (используется при сравнении средних двух отдельных измерений); парный t-тест (применяется при сравнении средних значений из одного и того же измерения в разных временных промежутках или при двух разных условиях); t-тест с одной выборкой (тестирование среднего значения для одного измерения по отношению к известному значению).

Понимание этих типов и их соответствующих предположений имеет ключевое значение для надлежащего применения метода, обеспечивая достоверность и надежность выводов, сделанных из анализа данных.

Значение t измеряет расстояние между средними значениями в стандартных единицах погрешности. Затем это значение ссылается против t -распределения, чтобы выяснить вероятность (p -значение) наблюдения такой разницы в гипотезе нуля, которая не предполагает разницы между средними. В нашем случае критерий равен 4,302.

Определяется доверительный интервал $\Delta_{\bar{x}}$ – погрешность серии многократных измерений

$$\Delta_{\bar{x}} = t_{an} \cdot S_{\bar{x}}, \quad (2.25)$$

Результат статистической обработки данных представляются в виде таблицы (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Результаты статистически обработанных данных сорбционной емкости сорбентов C1 и C2 по катионам меди

Время, мин	Модельный раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (сорбент C1)	Модельный раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (сорбент C2)
10	10,1±0,01	14,5±0,01
120	12,4±0,02	17,6±0,03
180	14,0±0,01	19,2±0,02
240	14,1±0,03	19,3±0,03
300	14,1±0,02	19,4±0,04
360	14,1±0,04	19,4±0,04

Таким образом, были описаны гостированные методики определения технологических характеристик растительных отходов и сорбентов на их основе, концентрации ионов тяжелых металлов в сточных водах промышленных предприятий; адсорбционной емкости, полной и динамической адсорбционной емкости золы, полученной из растительных отходов, по отношению к ионам меди. Описан метод статистической обработки полученных данных.

ГЛАВА 3. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ЗОЛОЙ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ

3.1 Характеристика сточных вод ООО «ЕЛТОНС» (РТ, г. Елабуга)

ООО «ЕЛТОНС» осуществляет деятельность, связанную с нанесением на различные изделия металлического покрытия. Соответственно, сточные воды предприятия содержат ионы тяжелых металлов. Для очистки сточных вод ООО «ЕЛТОНС» использует систему очистки, которая позволяет достичь высоких показателей качества очищаемой воды. Значительное количество показателей использованной воды после очистки достигают нормативных значений [146].

Анализ усредненного состава сточных вод (таблица 3.1) показал, что средняя концентрация ионов меди в сточной воде составляет – 5,08 мг/дм³ и превышает ПДК в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (0,001 мг/дм³) во много раз [147].

Сброс сточной воды с высокой концентрацией катионов меди в водоемы недопустим. Следовательно, следует проводить доочистку. Доочистку сточной воды предлагается осуществлять адсорбционным методом золой многотоннажного отхода пищевой промышленности – растительными отходами, образующимися при утрате потребительских свойств овощей, фруктов, зелени [148].

Таким образом, анализ показателей сточных вод ООО «ЕЛТОНС» после очистки показал, что уровень катионов меди превышает допустимое значение. Следовательно, необходима доочистка.

Предложена технология очистки сточных вод от катионов меди усовершенствованная путем добавления одного из блоков доочистки: сорбентом из золы растительных отходов (С1) или гранулированным сорбционным материалом на основе золы растительных отходов (С2).

Таблица 3.1 – Характеристика сточных вод ООО «ЕЛТОНС» (усредненные значения за 2020-2023 гг.) [149]

Показатель	Значение	Пред. откл.	ПДК*
Водородный показатель pH	6,600	$\pm 0,4000$	Должен соответствовать фоновому значению показателя для воды водного объекта рыбохозяйственного значения
Жесткость общая, мг-экв/дм ³ , не более	6,000	$\pm 0,5000$	Должна соответствовать фоновому значению показателя для воды водного объекта рыбохозяйственного значения
Сульфаты (SO ₄ ²⁻), мг/дм ³ , не более	82,000	$\pm 12,2000$	100,000
Хлориды (Cl ⁻), мг/дм ³ , не более	47,000	$\pm 8,8000$	300,000
Нитраты (NO ₃ ⁻), мг/дм ³ , не более	44,500	$\pm 4,2000$	409,000 в пересчете на азот нитратов
Фосфаты (PO ₄ ³⁻), мг/дм ³ , не более	0,300	$\pm 0,0100$	0,150 (по P)
Аммиак, мг/дм ³ , не более	0,030	$\pm 0,0100$	0,050
Нефтепродукты, суммарно, мг/дм ³ , не более	0,040	$\pm 0,0090$	0,050
Химическая потребность в кислороде, мг/дм ³ , не более	0,040	$\pm 0,0030$	0,050
Остаточный хлор, мг/дм ³ , не более	$0,400 \times 10^{-5}$	$\pm 0,1000 \times 10^{-5}$	$1,000 \times 10^{-5}$
Ионы тяжелых металлов, мг/дм ³ , не более:			
- железо	0,020	$\pm 0,0080$	0,100
- медь	5,080	$\pm 0,3000$	0,001
- никель	0,002	$\pm 0,0006$	0,010
- цинк	0,003	$\pm 0,0005$	0,010
- хром трехвалентный	0,040	$\pm 0,0080$	0,070
* ПДК вредных веществ в водоемах рыбохозяйственного назначения.			

3.2 Подготовка материала

Растительные отходы – отходы пищевой промышленности – твердые отходы органического растительного происхождения (овощи, фрукты, зелень) потерявшие потребительские свойства.

Согласно Федерального классификационного каталога отходов продукты из фруктов и овощей, утратившие потребительские свойства, относятся к группе с кодом 401100000000 и являются отходами 4 и 5 классов опасности.

Измельченные и высушенные отходы представляют собой порошок с размерами частиц от 0,02 до 0,1 мм коричневого цвета. Методом рентгеновской дифрактометрии определен элементный состав материала: углерод – 55,6 %, водород – 7,0 %, сера – 1,1 %, хлор – 0,9 %, азот – 3,8 %, кислород – 31,6 %. Определены технологические характеристики: влажность – 3 %, зольность – 11,32 %, теплота сгорания – 25,0 МДж/кг. Высокое значение теплоты сгорания позволяет использовать пищевые отходы в качестве вторичного энергетического ресурса [150].

Растительные отходы предлагается утилизировать путем сжигания в топке котла марки ДКВр-10-13С с производством энергии. Система подготовки топлива котельной состоит из следующих уровней: сгущение - снижение влажности, дробление крупных фракций, высушивание, подача в топку котла [151]. Для сжигания возможно использование топлива с влажностью до 20 %. Для снижения уровня влажности растительных отходов от 70 % до 20 % предлагается использовать фильтр-пресс.

Принципиальная схема озоления растительных отходов приведена на рисунке 3.1.

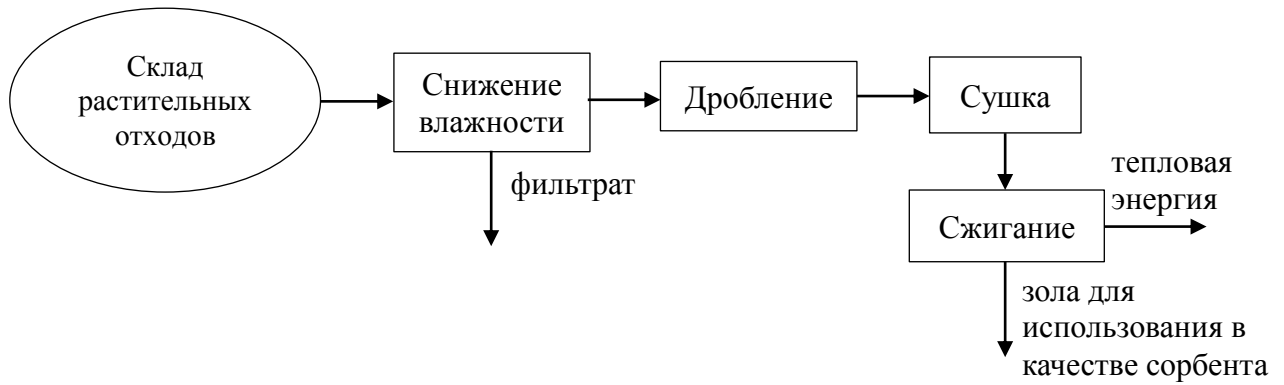


Рисунок 3.1 – Принципиальная схема озоления растительных отходов

3.3 Расчет характеристик котла и токсичности золы, образовавшейся после сжигания растительных отходов

Согласно информационно-техническому справочнику по наилучшим доступным технологиям ИТС 9 – 2020 «Утилизация и обезвреживание отходов термическими способами» для повышения эффективности сжигания растительных отходов необходимо его осуществлять на подвижной колосниковой решетке. Для такого сжигания был подобран паровой котел ДКВр-10-13С с экранированной топочной камерой. Для расчета характеристик котла при сжигании растительных отходов необходимо рассчитать предельную влажность, позволяющую получить оптимальное количество энергии при сжигании [152].

Влажность растительных отходов w , %, рассчитывается по формуле

$$w = \frac{(m - m_0)}{m} \cdot 100, \quad (3.1)$$

где m , m_0 – начальная и конечная массы навески топлива при сушке до постоянной массы, г.

$$w = (10 - 9,697) / 10 \cdot 100 = 3 \text{ (\%)}.$$

3.3.1 Расчет энтальпий и объемов продуктов сгорания и воздуха

Расчет объемов воздуха и продуктов сгорания.

Объем теоретически необходимого воздуха V^0 , м³, для сжигания 1 кг растительных отходов рассчитывается по формуле 3.2

$$V^0 = 0,0889(C^p + 0,375S^p) + 0,265H^p - 0,0333O^p, \quad (3.2)$$

$$V^0 = 0,0889 \cdot (55,6 + 0,375 \cdot 1,1) + 0,265 \cdot 7 - 0,0333 \cdot 31,6 = 4,98 + 1,855 - 1,0523 = 5,78 \text{ (м}^3\text{/кг)}.$$

Действительный расход воздуха V^B , м³, на 1 кг растительных отходов рассчитывается по формуле 3.3

$$V^B = \alpha_T V^0, \quad (3.3)$$

где α_T – избыток воздуха в топке.

$$V^B = 1,1 \cdot 5,78 = 6,36 \text{ (м}^3\text{/кг)}.$$

Массовый расход воздуха L_0 , кг/кг, рассчитывается по формуле 3.4

$$L_0 = 0,115 \cdot (C^p + 0,375 \cdot S^p) + 0,342 \cdot H^p - 0,0431 \cdot O^p, \quad (3.4)$$

$$L_0 = 0,115 \cdot (55,6 + 0,375 \cdot 1,1) + 0,342 \cdot 7 - 0,0431 \cdot 31,6 = 6,441 + 2,394 - 1,362 = 7,47 \text{ (кг/кг)}.$$

Теоретический объем продуктов сгорания V_T , м³/кг, рассчитывается по формуле 3.5

$$V_{\Gamma} = V_{RO_2} + V_{N_2}^0 + V_{H_2O}^0. \quad (3.5)$$

$$V_{RO_2} = 0,0186 \cdot (C^p + 0,375 \cdot S^p), \quad (3.6)$$

$$V_{RO_2} = 0,0186 \cdot (55,6 + 0,375 \cdot 1,1) = 1,042 \text{ (м}^3\text{/кг)}.$$

$$V_{N_2}^0 = 0,79 \cdot V^0 + 0,008 \cdot N^p, \quad (3.7)$$

$$V_{N_2}^0 = 0,79 \cdot 5,78 + 0,008 \cdot 3,8 = 4,566 + 0,03 = 4,596 \text{ (м}^3\text{/кг)}.$$

$$V_{H_2O}^0 = 0,111 \cdot H^p + 0,0124 \cdot W^p + 0,0161 \cdot V^0, \quad (3.8)$$

$$V_{H_2O}^0 = 0,111 \cdot 7 + 0,0124 \cdot 3 + 0,0161 \cdot 5,78 = 0,777 + 0,0372 + 0,093 = 0,907 \text{ (м}^3\text{/кг)}.$$

$$V_{\Gamma} = 1,042 + 4,596 + 0,907 = 6,55 \text{ (м}^3\text{/кг)}.$$

Объем дымовых газов $V_{дг}$, м³, выбрасываемых в атмосферу рассчитывается по формуле 3.9

$$V_{дг} = B_{\Gamma} [V_{\Gamma} + (\alpha_{yx} - 1) \cdot V^0] \cdot \frac{T_{yx} + 273}{273}, \quad (3.9)$$

где B_{Γ} – расход топлива. $B_{\Gamma} = 0,433$ кг/с.

$$V_{дг} = 0,433 \cdot [6,545 + (1,1 - 1) \cdot 5,78] \cdot \frac{190 + 273}{273} = 5,23 \text{ (м}^3\text{/с)}.$$

Таким образом, для сжигания 1 кг растительных отходов понадобится 6,36 м³ воздуха. При сжигании 0,433 кг/с растительных отходов образуется 5,23 м³/с дымовых газов.

3.3.2 Расчет вредных выбросов

Для того, чтобы узнать в каком количестве выбрасываются вредные вещества, образующиеся при сжигании растительных отходов производился расчет выбросов таких веществ, как диоксид серы, азот, оксид углерода, твердые частицы [153].

Количество выбросов твердых частиц в дымовых газах M_T , т/год, рассчитывается по формуле 3.10

$$M_T = A \cdot m \cdot \chi \cdot \left(1 - \frac{\eta_T}{100}\right), \quad (3.10)$$

где A – зольность топлива, %; m – количество израсходованного топлива в год, т; χ – безразмерный коэффициент, характеризующий долю уносимой с дымовыми газами летучей золы, зависит от типа топки и топлива; η_T – эффективность золоуловителей, %.

$$M_T = 11,32 \cdot 18973,284 \cdot 0,0023 \cdot \left(1 - \frac{98}{100}\right) = 9,88 \text{ (т/год)}.$$

Расчет выбросов оксидов углерода M_{CO} , т/год, производится по формуле 3.11

$$M_{CO} = C_{CO} \cdot m \cdot \left(1 - \frac{q_4}{100}\right) \cdot 10^{-3}, \quad (3.11)$$

где q_4 – потери теплоты вследствие механической неполноты сгорания, %, $q_4 = 1$ %; m – количество израсходованного топлива в год, т; C_{CO} – выход оксида углерода при сжигании топлива, кг/т, который рассчитывается по формуле 3.12

$$C_{CO} = q_3 \cdot R \cdot Q^H, \quad (3.12)$$

где q_3 – потери теплоты вследствие химической неполноты сгорания, %, $q_3 = 1$ %; R – коэффициент, учитывающий долю потери теплоты вследствие химической неполноты сгорания растительных отходов, обусловленный наличием в продуктах сгорания оксида углерода, $R = 1$; Q^H – низшая теплота сгорания Дж/кг.

$$C_{CO} = 1 \cdot 1 \cdot 22,6 = 22,6 \text{ кг/т.}$$

$$M_{CO} = 22,6 \cdot 18973,248 \cdot \left(1 - \frac{1}{100}\right) \cdot 10^{-3} = 424,51 \text{ (т/год)}.$$

Валовый выброс оксидов азота в пересчете на диоксид азота M_{NO_2} , т/год, рассчитывается по формуле

$$M_{NO_2} = m \cdot Q^H \cdot K_{NO_2} \cdot (1-\beta) \cdot 10^{-3}, \quad (3.13)$$

где K_{NO_2} – параметр, характеризующий количество оксидов азота, образующихся на один ГДж тепла, кг/ГДж; β – коэффициент, зависящий от степени снижения выбросов оксидов азота в результате применения технических решений. Для котлов производительностью до 30 т/ч, $\beta = 0$.

$$M_{NO_2} = 18973,284 \cdot 22,6 \cdot 0,05 \cdot (1-0) \cdot 10^{-3} = 21,44 \text{ (т/год)}.$$

Валовый выброс оксидов серы в пересчете на диоксид серы M_{SO_2} , т/год, рассчитывается по следующей формуле

$$M_{SO_2} = 0,02 \cdot m \cdot S \cdot (1-\eta'_{SO_2}) \cdot (1-\eta''_{SO_2}), \quad (3.14)$$

где S – содержание серы в топливе, %, η'_{SO_2} – доля оксидов серы, связываемых летучей золой растительных отходов, $\eta'_{SO_2} = 0,1$; η''_{SO_2} – доля оксидов серы, улавливаемых в золоуловителе. Для сухих золоуловителей принимается равной 0.

$$M_{SO_2} = 0,02 \cdot 18973,284 \cdot 1,1 \cdot (1-0,1) \cdot (1-0) = 375,67 \text{ (т/год)}.$$

Количество всех выделяемых в атмосферный воздух при сжигании растительных отходов веществ сведены в таблицу 3.2.

Таблица 3.2 – Количество вредных веществ, выделяемых при сжигании растительных отходов

Единица измерения	Количество вредных веществ			
	SO ₂	CO	NO ₂	Твердые вещества
т/год	375,67	424,51	21,44	9,88
г/с	11,91	13,45	0,679	0,31

Таким образом, расчетным методом получено количество вредных веществ, выделяемых при сжигании растительных отходов.

3.3.3 Тепловой расчет котла при сжигании растительных отходов.

Расчет КПД котла и расхода топлива

Для того, чтобы рассчитать тепловую схему котла необходимы исходные величины [154]:

- Паропроизводительность
- Рабочее давление в барабане котла $P_6 = 12 \text{ МПа} = 120 \text{ кгс/см}^2$.
- Давление перегретого пара за котлом $P_{пе} = 11,8 \text{ Мпа} = 118 \text{ кгс/см}^2$.
- Температура пара $t_{пп}'' = 250 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Температура питательной воды $t_B = 104 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Температура холодного воздуха $t_{х.в} = 18 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Температура уходящих газов $\theta_{yx} = 190 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Энтальпия газов в котле $I = f(\vartheta, \alpha)$

Температуру газов определяем по обратной зависимости $\vartheta = f(I, \alpha)$. Параметры пароводяного рабочего тела определяются по таблицам.

$h_{пп}$ – энтальпия перегретого пара, кДж/кг, $h_{пп} = f(P_{пп}, t_{пп})$;

$h_{пп} = 3447,625$ кДж/кг;

$h_{пв}$ – энтальпия питательной воды, кДж/кг, $h_{пв} = f(P_{пв}, t_{пв})$;

$h_{пв} = 1053,413$ кДж/кг;

$h_{кип}$ – энтальпия кипящей воды в барабане, кДж/кг;

$h_{кип} = 1612,2$ кДж/кг.

КПД (коэффициент полезного действия) котла характеризуется отношением теплоты, которую можно использовать потребителем, к теплоте, которая образуется при работе этого котла. Не вся полезная теплота, которая вырабатывается агрегатом, направляется к потребителю. Некоторая часть теплоты, произведенной котлом, расходуется на обеспечение работы самого котла: пар расходуется, например, на обдувку поверхностей нагрева, привод питательного насоса и т. д.; электрическая энергия – для приводов питателей топлива, дымососа, вентилятора и т. д. Для определения видов КПД существуют понятия брутто и нетто. КПД брутто – это коэффициент полезного действия котла, определяемый по количеству теплоты, которую он вырабатывает. КПД нетто – по количеству теплоты, которую получает потребитель [155].

КПД брутто котла η_k , %, рассчитывался по следующей формуле 3.15.

$$\eta_k = 100 - (q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_6), \quad (3.15)$$

где q_2 – потери с уходящими газами; q_3 – потери с химическим недожогом, ($q_3 = 1$); q_4 – потери с механическим недожогом, ($q_4 = 6$); q_5 – потери в окружающую среду; q_6 – потери с теплотой шлака.

$$q_2 = \frac{(H_{yx} - \alpha_{yx} \cdot H_{xb}) \cdot (100 - q_4)}{Q_p^p}. \quad (3.16)$$

где H_{XB} – энтальпия холодного воздуха, кДж/кг, рассчитывается по формуле 3.17

$$H_{XB} = 1,32 \cdot t_{XB} \cdot V_B, \quad (3.17)$$

где t_{XB} – температура холодного воздуха, $^{\circ}\text{C}$, ($t_{XB} = 30^{\circ}\text{C}$); V_B – объем воздуха, $\text{м}^3/\text{кг}$.

$$H_{XB} = 1,32 \cdot 30 \cdot 6,361 = 251,9 \text{ (кДж/кг)},$$

H_{YX} – энтальпия уходящих газов, кДж/кг, рассчитывается по формуле 3.18

$$H_{YX} = \theta_{YX}(V_{CO_2} \cdot C_{CO_2} + V_{NO_2} \cdot C_{NO_2} + V_{H_2O} \cdot C_{H_2O} + (\alpha_{YX}-1) \cdot V_B \cdot C_B), \quad (3.18)$$

где θ_{YX} – температура уходящих газов, $^{\circ}\text{C}$, ($\theta_{YX} = 190^{\circ}\text{C}$).

$$H_{YX} = 190 \cdot (0,745 \cdot 1,32 + 0,794 \cdot 1,3 + 0,6513 \cdot 1,49 + (1,29-1) \cdot 6,361 \cdot 1,32) = 190 \cdot (0,9834 + 1,0322 + 0,97 + 2,435) = 1029,914 \text{ (кДж/кг)},$$

α_{YX} – коэффициент избытка воздуха уходящих газов ($\alpha_{YX} = 1,29$),

Q_p^p – рабочая располагаемая теплота топлива, кДж/кг,

$$Q_p^p = Q_H^p + Q_{ТЛ},$$

где Q_H^p – низшая теплота сгорания топлива, кДж/кг, $Q_{ТЛ}$ – теплота, вносимая в топку с топливом, кДж/кг, рассчитывается по формуле 3.19

$$Q_{ТЛ} = c_{ТЛ} \cdot t_{ТЛ}, \quad (3.19)$$

где $c_{ТЛ}$ – теплоемкость топлива, кДж/кг*К; $t_{ТЛ}$ – температура нагрева топлива, $^{\circ}\text{C}$.

$$Q_{ТЛ} = 4,16 \cdot 110 = 457,6 \text{ (кДж/кг)},$$

$$Q_p^p = 22600,6 + 457,6 = 23057,6 \text{ (кДж/кг)},$$

$$q_2 = \frac{(1029,914 - 1,29 \cdot 251,9) \cdot (100 - 6)}{23057,6} = 2,87 \text{ (\%)}. \quad (3.20)$$

$$q_5 = \frac{\frac{60}{D_{\text{НОМ}}}}{\log D_{\text{НОМ}}} = \frac{\frac{1,88}{2,7}}{\log 2,7} = 1,614 \text{ (\%)}, \quad (3.20)$$

где $D_{\text{НОМ}}$ – номинальная производительность котла, кг/с,

$$q_6 = \frac{a_{\text{шл}} \cdot (ct)_{\text{шл}} \cdot A^p}{Q_p^p}, \quad (3.21)$$

где $a_{\text{шл}}$ – доля шлакоудаления в топочной камере, рассчитывается по формуле 3.22

$$a_{\text{шл}} = 1 - a_{\text{ун}}, \quad (3.22)$$

где $a_{\text{ун}}$ – доля уноса золы из топки ($a_{\text{ун}} = 0,95$),

$$a_{\text{шл}} = 1 - 0,95 = 0,05.$$

где $(ct)_{\text{шл}}$ – энтальпия шлака, кДж/кг ($(ct)_{\text{шл}} = 560 \text{ }^{\circ}\text{C}$),

$$q_6 = \frac{0,05 \cdot 560 \cdot 11,32}{23057,6} \cdot 100\% = 1,37 \text{ \%},$$

$$\eta_k = 100 - (2,87 + 1 + 6 + 1,614 + 1,37) = 87,1 \text{ (\%)},$$

Общий расход топлива B , кг/с, рассчитывается по формуле 3.23

$$B = \frac{D_{\text{НОМ}} \cdot (h_{\text{пп}} - h_{\text{пв}}) + D_{\text{пр}} \cdot (h_{\text{кип}} - h_{\text{пв}})}{Q_p^p \cdot \eta_k} \quad (3.23)$$

$$B = \frac{2,7 \cdot (3447,625 - 1053,413) + 0,27 \cdot (1612,2 - 1053,413)}{23057,6 \cdot 0,871} = 0,329 \text{ (кг/с)}.$$

Расход топлива в котле B_p , кг/с, расчетный расход топлива с учетом потери тепла от механической неполноты горения, рассчитывается по формуле 3.24

$$B_p = B \cdot (1 - 0,01 \cdot q_4). \quad (3.24)$$

$$B_p = 0,329 \cdot (1 - 0,01 \cdot 6) = 0,309 \text{ (кг/с)}.$$

Итого, был получен КПД котла (87,1) и количество топлива, которое требуется для эффективного сжигания: 0,309 кг/сек.

3.3.4 Расчет токсичности золы, образующейся после сжигания растительных отходов

Методом анализа состава отходов из различных литературных источников [156], для установления класса опасности золы, которая образуется в результате утилизации органических отходов, определен ее элементный состав (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Концентрация элементов в золе (в массовых долях от 100 %).

Na	K	Ca	Mg	P	Fe
5,17	68,3	10,1	5,9	10,3	0,29

Расчет класса опасности, образующейся при сжигании растительных отходов золы произведен по Критериям отнесения отходов к I-V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду (Приказ Мин. прир. РФ от 04.12.2014 г. №536).

Степень опасности золы K , мг/кг, определяют путем суммирования показателей опасности отдельных компонентов золы

$$K = K_1 + K_2 + \dots + K_i, \quad (3.25)$$

где $K_1, K_2, \dots, K_i$ – показатели степени опасности для окружающей среды каждого из компонентов вещества, мг/кг.

Для всех компонентов, которые входят в состав золы, из справочников подобраны первичные показатели опасности (таблица 3.4).

Показатель K_i степени опасности компонента золы рассчитывается по формуле 3.26

$$K_i = C_i/W_i, \quad (3.26)$$

где C_i – концентрация i -го компонента в опасном отходе, мг/кг; W_i – коэффициент степени опасности i -того компонента опасного золы – условный показатель, численно равный количеству компонента золы, ниже значения которого он не оказывает негативных воздействий на окружающую среду.

При расчете коэффициента степени опасности компонента золы учитывается показатель информационного обеспечения. Этот показатель отражает степень изученности уровня опасности компонента для окружающей среды.

Показатель информационного обеспечения определяется нахождением частного от числа установленных показателей (n) на 12 ($N=12$ – количество наиболее значимых первичных показателей опасности компонентов золы для окружающей среды).

Баллы присваиваются следующим диапазонам изменения показателя информационного обеспечения по таблице 3.5.

Если разделить сумму баллов по всем параметрам на число параметров, то получим X_i (относительный параметр опасности компонента золы для окружающей среды).

Коэффициент W_i рассчитывается по одной из следующих формул

$$LgW_i = 4 - 4/Z_i, \text{ для } 1 < Z_i < 2, \quad (3.27)$$

$$LgW_i = Z_i, \text{ для } 2 < Z_i < 4, \quad (3.28)$$

$$LgW_i = 2 + 4/(6 - Z_i), \text{ для } 4 < Z_i < 5, \quad (3.29)$$

$$\text{где } Z_i = 4X_i/3 - 1/3. \quad (3.30)$$

Таблица 3.4 – Первичные показатели опасности компонентов золы растительных отходов

Первичные показатели опасности	Na		K		Ca		Mg		P		Fe	
	Знач.	Балл	Знач.	Балл	Знач.	Балл	Знач.	Балл	Знач.	Балл	Знач.	Балл
ПДК _п , мг/кг	-	-	360	4	-	-	40	4	200	4	-	-
Класс опасн. в почве	-	-	Не уст.	4	Не уст.	4	Не уст.	4	-	-	-	-
ПДК _в (ОБУВ), мг/л	200	4	350	4	20	4	50	4	3,5	4	0,3	3
Класс опасн. в воде хоз.-пит. испол.	4	4	4	4	3	3	3	3	4	4	3	3
ПДК _{р.х.} (ОБУВ), мг/л	120	4	50	4	180	4	40	4	0,05	3	0,1	3
Класс опасн. в воде р/хоз-го использов.	-	-	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
ПДК _{с.с} (ПДК _{м.р.} , ОБУВ), мг/м ³	-	-	0,1	2	0,3	3	0,02	3	-	-	0,007	1
Класс опасн. в атм. воздухе	-	-	4	4	-	-	3	3	-	-	3	3
ПДК _{пп} (МДУ, МДС), мг/кг	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	4
Lg(S, мг/л/ПДК _в , мг/л)	-	-	-	-	<1	4	<1	4	-	-	<1	4
Lg(C _{нас} , мг/м ³ /ПДК _{рз})	-	-	0,0	4	0	4	-	-	-	-	<1	4
LD ₅₀ , мг/кг	-	-	770	3	4025	3	-	-	-	-	5000	3
Информ. обеспеч.	0,3	1	0,83	3	0,75	3	0,75	3	0,42	1	0,83	3

Таблица 3.5 – Диапазоны изменения показателя информационного обеспечения

Диапазоны измен. показателя инф-го обеспечения (n/N)	Балл
<0,5 (n<6)	1
0,5-0,7 (n=6-8)	2
0,71-0,9 (n=9-10)	3
>0,9 (n≥11)	4

Расчет класса опасности золы растительных отходов представлен в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Расчет класса опасности золы растительных отходов

Элемент	X_i	Z_i	LgW_i	W_i	C_i	K_i
Na	3,25	4	4	10000	51700	5,17
K	3,6	4,52	4,7	50118,72	683000	13,63
Ca	3,6	4,52	4,7	50118,72	101000	2,02
Mg	3,6	4,52	4,7	50118,72	59000	1,2
P	3,33	4,1	3,16	1445,44	103000	71,2
Fe	3,18	3,9	3,9	7943,28	2900	0,37
$K = \sum K_i =$						93,59

Приведенные расчеты показывают, что значение степени опасности золы, которая образуется при сжигании растительных отходов для окружающей среды K равна 93,59.

Так как $93,59 < 100$, зола растительных отходов относится к IV классу опасности.

Таким образом, расчетным методом получено, что образовавшаяся зола относится к IV классу опасности.

3.4 Получение сорбционного материала из золы растительных отходов, изучение адсорбционных свойств

Экспериментальным методом получено [157] соотношение высушенных растительных отходов, используемых в качестве вторичного энергетического рисунка для котла, и образовавшейся золы: $1,06 \text{ кг} / 0,12 \text{ кг} = 8,83$. После сжигания была получена зола (сорбент C1) со следующим составом: CaO – 47,85 %; SiO₂ – 29,78 %; MgO – 8,73 %; Al₂O₃ – 6,10 %; Fe₂O₃ – 5,38 % ; TiO₂ – 1,12 %; SO₃ – 1,04 %. Состав золы определялся рентгенографическим методом.

Сжигание позволило получить золу с влажностью 3%. Насыпная плотность полученной золы – 329 кг/м³; удельная поверхность – 140 м²/г; водопоглощение – 23 %; суммарный объем пор – 0,8 см³/г [158].

Чтобы оценить способность сорбента С1 к адсорбции проводились эксперименты на модельных растворах. Применялся раствор CuSO₄·5H₂O концентрацией 50 мг/дм³. Использован метод переменных навесок и постоянной концентрации. Одновременно в пять конических колб наливали 100 мл модельного раствора и добавляли навески материала в количестве 0,2; 0,51; 1,01; 1,51; 2 (г). По истечении 6 часов перемешивания отделяли раствор от осадка с помощью бумажного фильтра и определяли концентрацию Cu²⁺ в фильтрате.

Изотерма адсорбции сорбентом С1 в статическом режиме представлена на рисунке 3.2. Изотерма имеет выпуклую форму и относится к I типу по классификации Брунауэра, Демина и Теллера, соответствует изотерме Ленгмюра L-типа. Такой тип говорит о том, что в массе адсорбента присутствуют микропоры [159]. Процесс адсорбции описывается с помощью уравнения Фрейндлиха: $A = 0,23 C_p^{0,93}$.

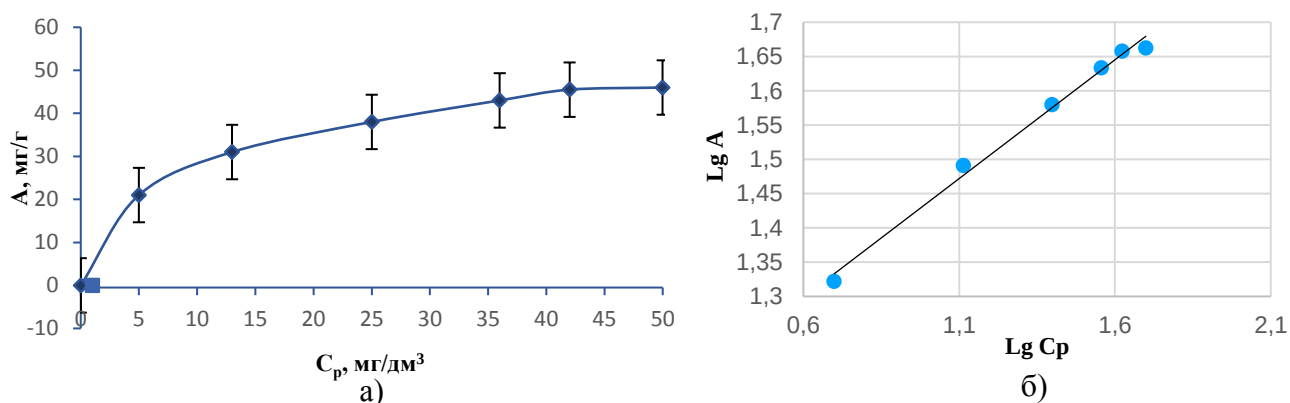


Рисунок 3.2 – Изотерма адсорбции ионов Cu²⁺ сорбентом С1 (A – количество адсорбированного вещества, мг/г; C_p – концентрация ионов меди в растворе после адсорбции, мг/дм³) (а) и ее вид в логарифмических координатах (б)

В целях исследования механизма адсорбции проводился эксперимент при различных температурах в статических условиях. Изотермы и изостеры адсорбции катионов меди из модельных растворов сорбентом С1 приведены на рисунке 3.3.

Изостеры определяют зависимость концентраций от температур при постоянной адсорбционной емкости сорбента С1. При повышении температуры наблюдается уменьшение адсорбционной емкости сорбента С1 в отношении катионов меди. Такое изменение характерно для экзотермической реакции и говорит о физическом характере адсорбции.

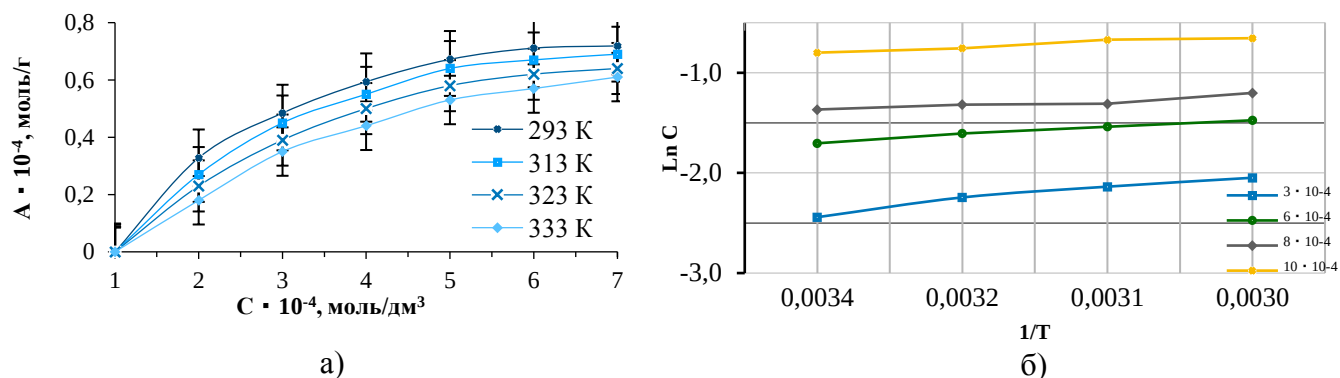


Рисунок 3.3 – Изотермы (а) и изостеры (б) адсорбции ионов меди при различных температурах сорбентом С1

Показатель теплоты адсорбции получается с помощью уравнения Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{\Delta \ln C}{\Delta(1/T)} = -Q/R, \quad (3.31)$$

где C – равновесная концентрация катионов меди в растворе, моль/дм³; T – температура, К; Q – изостерическая дифференциальная теплота адсорбции, Дж/моль; R – молярная газовая постоянная, равна 8,341 Дж/(моль · К).

Из уравнения получим формулу для определения изостерической дифференциальной теплоты адсорбции

$$Q = -R \frac{\Delta \ln C}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}. \quad (3.32)$$

По уравнению для расчета теплоты адсорбции использовались показатели углов наклона изостер. Результаты в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Зависимость теплоты адсорбции от адсорбционной емкости

Изостерическая дифференциальная теплота адсорбции, кДж/моль	Адсорбционная емкость $A \cdot 10^{-5}$, моль/г
8,1	3,0
4,8	6,0
3,5	8,0
3,1	10,0

Из данных таблицы можно сделать вывод о том, что при увеличении адсорбционной емкости изостерическая теплота адсорбции уменьшается.

Определена энергия Гиббса ΔG , кДж/моль, по формуле

$$\Delta G = -RT \ln K_{\pi}, \quad (3.33)$$

где K_{π} – постоянная адсорбционного равновесия Ленгмюра, T – температура, К. Результаты расчета энергии Гиббса сведены в таблицу 3.8.

Таблица 3.8 – Результаты расчетов энергии Гиббса

Значения	Температура, К			
	293	313	323	333
$K_{\pi} \cdot 10^{-3}$	3,2	2,7	2,9	2,2
$A_m \cdot 10^5$, моль/г	13,6	14,1	14,8	15,0
ΔG , кДж/моль	-3,25	-3,6	-3,8	-3,83

Отрицательное значение энергии Гиббса говорит о том, что реакция протекает самопроизвольно.

Результаты исследования кинетики адсорбции катионов меди сорбентом С1 после обработки при разных температурах представлена на рисунке 3.4.

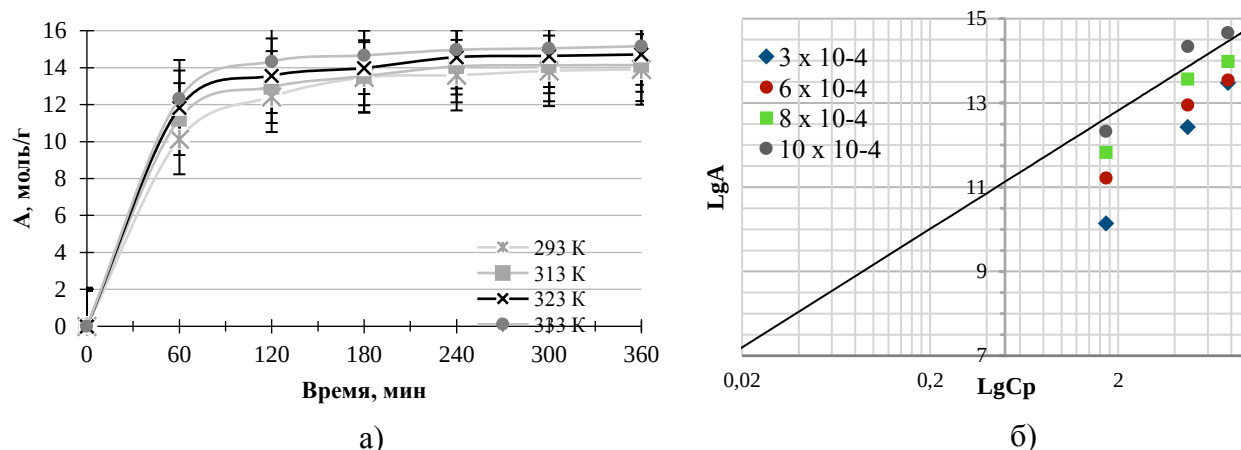


Рисунок 3.4 – Кинетические кривые адсорбции ионов меди при разных температурах (а) и их логарифмический вид (б)

Произведен расчет константы скорости адсорбции. Расчет производился с использованием данных, полученных эмпирическим путем, и с использованием кинетического уравнения. Необходимые для расчета графические зависимости $LgC = f(\tau)$ показаны на рисунке 3.3 (справа). Уравнение скорости адсорбции в дифференциальной форме имеет вид

$$dC/dt = k(C_0 - C). \quad (3.34)$$

В интегральной форме

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C}{C_0}. \quad (3.35)$$

Результаты расчета константы скорости в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Зависимость константы скорости адсорбции ионов меди от температуры

Температура, К	293	313	323	333
$K \times 10^3, c^{-1}$	0,430	0,386	0,351	0,338

Из полученных данных видно, что при повышении температуры константа скорости адсорбции меди уменьшается, что является признаком неактивированной адсорбции.

Чтобы адсорбция была эффективной молекулы адсорбента и адсорбата должны иметь энергию активации E_a , которая превышает некоторое пороговое значение. Энергия активации определяется с помощью уравнения Аррениуса и графика, представленного на рисунке 3.5.

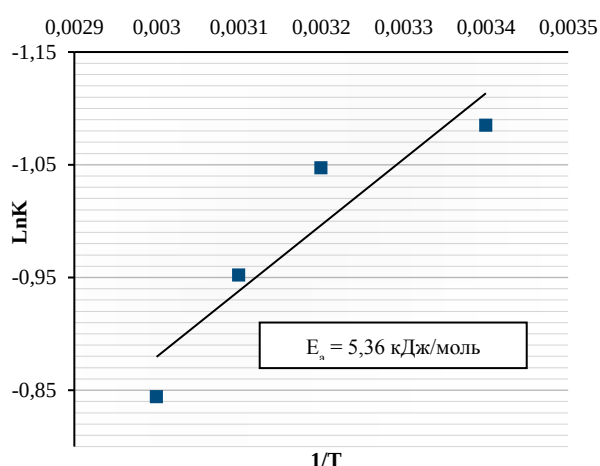


Рисунок 3.5 – Графический метод определения энергии активации процесса адсорбции ионов меди сорбентом С1

Значение кажущейся энергии активации $E_a=5,36$ кДж/моль указывает на протекание процесса физической адсорбции.

На производстве для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов часто используют адсорберы. Следовательно, необходим анализ сорбции в динамических условиях. Адсорбция в динамических условиях имеет ряд преимуществ перед адсорбцией в статических условиях.

Процесс адсорбции ионов меди в динамических условиях проводился с гранулами, полученными путем перемешивания сорбента С1 со связующим жидким натриевым стеклом при соотношении 2:1. Соотношение подобрано экспериментальным путем. При выборе необходимого соотношения важное значение имеют технологические свойства полученных гранул. При

соотношении, когда жидкое натриевое стекло добавляется в меньшем количестве, происходит неполная пропитка сорбента С1 связующим. При соотношении, когда жидкое натриевое стекло добавляется в большем количестве, происходит перерасход связующего.

После соединения сорбента С1 со связующим жидким натриевым стеклом в целях улучшения требуемых характеристик гранулы (сорбент С2) подвергались тепловой обработке. При увеличении температуры обработки наблюдается увеличение удельной поверхности гранул. Для измерения удельной поверхности гранул применялся компактный автоматизированный порометр «Сорби-М».

Для определения оптимальной температуры тепловой обработки производилась термообработка опытных образцов при температурах в диапазоне от 30 до 600 °С с шагом в 100 °С. Время обработки – 25 мин. Кинетическая зависимость удельной поверхности от температуры обработки представлена в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Зависимость удельной поверхности сорбента С2 от температуры обработки

Температура, °С	Удельная поверхность, м ² /г
Без температурной обработки	141
100	143
200	145
300	147
400	149
500	158
600	159

Наиболее эффективные значения удельной поверхности материала достигаются при 500 °С.

Таким образом, получен сорбент С2 представляющий собой гранулы из сорбента С1 с добавкой связующего жидкого натриевого стекла в соотношении 2:1 и последующей тепловой обработкой при температуре 500 °С продолжительностью 25 мин.

В результате были получены гранулы со следующими технологическими характеристиками: насыпная плотность, ρ_n – 665 кг/м³; удельная поверхность – 158 м²/г; суммарный объем пор – 0,91 см³/г.

Для изучения механизма адсорбции в динамических условиях применяли стеклянную колонку (диаметр – 25 мм) и помещали в нее гранулы. Через полученный слой загрузки высотой 20 см пропускали модельный раствор с концентрацией ионов меди 5 мг/дм³. Масса адсорбционного материала составила 58 г, модельный раствор фильтровался со скоростью 3,5 м/ч.

Проскок ионов меди фиксируется при концентрации 0,001 мг/дм³, что соответствует ПДК меди в сбросе сточных вод в водные объекты рыбохозяйственного значения. Была построена кривая адсорбции (рис. 3.6).

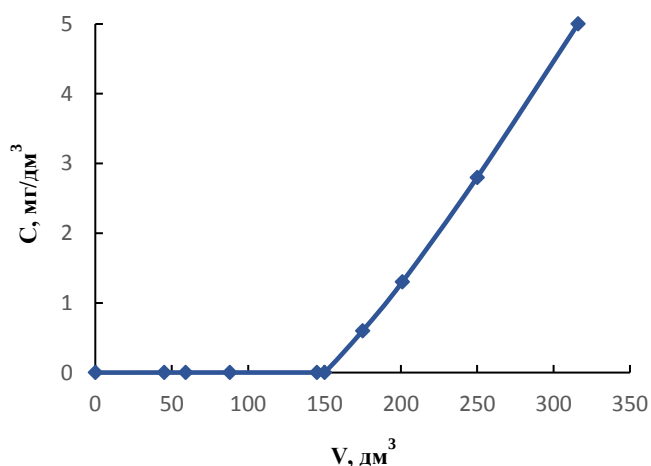


Рисунок 3.6 – Кривая адсорбции катионов меди сорбентом С2 в динамических условиях (С – концентрация катионов меди в растворе после адсорбции, мг/дм³; V – объем раствора, пропущенного через колонку, дм³)

Определены динамическая сорбционная емкость ДСЕ – 12,9 мг/г (объем пропущенной воды 150 дм³) и полная сорбционная емкость ПСЕ – 18,5 мг/г (объем пропущенной воды 315 дм³) сорбционного материала по отношению к катионам меди.

Таким образом, был получен новый сорбционный материал С2 на основе сорбента С1. Для исследования сорбционных свойств золы растительных отходов в отношении катионов меди применялись два сорбента: сорбент С1 и С2 с добавлением связующего

жидкого натриевого стекла – сорбент С2. Оба материала с достаточной эффективностью способны к адсорбции катионов меди из раствора.

3.5 Определение уровня токсичности водной вытяжки сорбента С2 с помощью биологических объектов

Чтобы выявить или исключить возможность вторичного загрязнения сточных вод при доочистке сорбентом С2 проводилось определение уровня токсичности водной вытяжки гранул. Для определения токсичности по методике [146] используются различные тест-объекты, в том числе рачки *Daphnia magna Straus* и одноклеточные пресноводные водоросли *Scenedesmus quadricauda (Turp) Breb.* Методики с использованием этих видов тест-объектов в биотестировании включены в несколько методических указаний и рекомендаций по определению токсичности сточных вод [160-163]. Рачок и одноклеточные водоросли являются бетамезосапроби, что позволяет использовать их в качестве индикатора токсичности сточных вод.

Результаты биотестирования при определении токсического действия водной вытяжки сорбента С2 на ракообразных вида *Daphnia magna Str.* приведены в таблице 3.11.

Исходя из того, что количество погибших ракообразных меньше 50 % можно сделать вывод об отсутствии токсичности водной вытяжки сорбента С2.

Результаты биотестирования при определении токсического действия водной вытяжки сорбента С2 по угнетению роста одноклеточных пресноводных водорослей *Scenedesmus quadricauda (Turp) Breb* приведены в таблице 3.12.

Исходя из того, что снижение численности клеток водорослей в опыте по сравнению с контролем за 72 ч биотестирования произошло не более чем на 50 % можно сделать вывод об отсутствии токсичности водной вытяжки сорбента С2.

Таким образом, определение острой летальной токсичности водной вытяжки сорбента С2 показал, что использование гранул в качестве

адсорбента не оказывает острого токсического воздействия на выбранные тест-объекты.

Таблица 3.11 – Результаты оценки острой токсичности водной вытяжки сорбента С2 для *Daphnia magna*

Концентрац ия водной вытяжки в растворе, мг/дм ³	Количество <i>Daphnia magna</i> в начале эксперимен та, шт.	Количество выживших <i>Daphnia magna</i> через 96 часов, шт.			Средние арифметические количества живых <i>Daphnia magna</i> в контроле (опыте)	Количество погибших <i>Daphnia magna</i> по отношению к контролю, %
		Повторения				
		1	2	3		
Контроль (0)	10	10	10	9	9,67	-
0,01	10	10	9	8	9,0	6,9
0,1	10	9	10	10	9,67	0
1	10	8	9	8	8,33	13,9
10	10	7	8	9	8,0	17,3
100	10	7	6	8	7,0	27,6

Таблица 3.12. Результаты оценки острой токсичности водной вытяжки сорбента С2 для *Scenedesmus quadricauda* (Turp) Breb

Соотношение водной вытяжки и питательной среды Прата, %	Количество <i>Scenedesmus quadricauda</i> (Turp) Breb в начале эксперимента, тыс. кл/см ³	Количество <i>Scenedesmus quadricauda</i> (Turp) Breb через 72 часа, тыс. кл/см ³			Средние арифметические количества водорослей в контроле/опыте	Численность клеток водорослей в опыте/контроле (Р, %)
		1	2	3		
Без разбавления	30	57	55	54	55,3	56
50/50	30	64	67	68	66,3	67
10/90	30	83	79	81	81,0	82
1/99	30	98	97	96	97,0	98
0,1/99,9	30	101	98	97	98,7	100
Среда Прата (контроль)	30	104	98	95	99,0	100

3.6 Определение показателей качества водной вытяжки сорбента С2

Для определения показателей качества воды, пропущенной через слой загрузки сорбента использовался макет фильтра. В качестве макета брали фильтровальную колонку диаметром 2,5 см с краном на выходе. Колонка устанавливалась на штативе. Объем загрузки С2 составлял 50 см³. Сквозь слой загрузки сверху вниз пропускали дистиллированную воду. Через каждые 200 см³ отбирали пробу воды для анализа. Отобранные пробы анализировали на содержание общего железа, кремнесодержание, содержание алюминия, общую жесткость, общую щелочность. Результаты измерения показателей качества фильтрата приведены в таблице 3.13.

Таблица 3.13. Показатели качества фильтрата при пропускании различных объемов воды через сорбент С2 в динамических условиях

№	Объем воды, дм ³	Общая жесткость (ПДК-не нормируется), мг-экв/дм ³	Общая щелочность, мг-экв/дм ³ (ПДК= 0-400 мг-экв/дм ³)	Общее железо, мг/дм ³ (ПДК=0,05-0,1 мг/дм ³)	Содержание кремния, мг/дм ³ (ПДК= 10 мг/дм ³)	Содержание алюминия, мг/дм ³ (ПДК=0,04 мг/дм ³)
1.	Исходная вода	5,2	2,1	3,30	10,70	0,071
2.	0,2	5,2	3,5	2,70	9,84	0,054
3.	0,4	5,2	4,2	1,97	9,63	0,051
4.	0,6	5,2	4,6	1,53	9,37	0,048
5.	0,8	5,2	2,2	0,58	8,33	0,042
6.	10	5,2	2,4	0,09	7,30	0,036

Из таблицы видно, что показатели качества дистиллированной воды, пропущенной через загрузку сорбционного материала, указывают на отсутствие вторичного загрязнения фильтрата компонентами сорбента С2.

Таким образом, получены характеристики высушенных растительных отходов (влажность – 3 %, зольность – 11,32 %, теплота сгорания – 25,0 МДж/кг) и золы, полученной после их сжигания в топке котла (насыпная плотность – 329 кг/м³; удельная поверхность – 140 м²/г; водопоглощение – 23 %; суммарным объем пор – 0,8 см³/г). Рассчитаны характеристики котла при сжигании растительных

отходов: КПД котла (87,1 %) и их количество, которое требуется для эффективного сжигания – 0,31 кг/с. Расчеты показали, что зола относится к IV классу опасности и составляет 93,59 мг/кг. Изучен процесс адсорбции ионов меди из модельных растворов сорбентом С1 в статических условиях. Изотерма имеет выпуклую форму и относится к I типу по классификации Брунауэра, Демина и Теллера, соответствует изотерме Ленгмюра L-типа. Рассчитаны кинетические параметры, подтвержден механизм физической неактивированной адсорбции. Произведен расчет термодинамических и кинетических показателей. Разработана технология получения сорбента С2: перемешивание сорбента С1 со связующим (жидкое натриевое стекло) в соотношении 2:1, нагревание в течение 25 мин при температуре 500 °С. Изучен процесс адсорбции в динамических условиях. Определены динамическая сорбционная емкость ДСЕ – 12,9 мг/г и полная сорбционная емкость ПСЕ – 18,5 мг/г сорбента С2 по отношению к катионам меди. Результаты определения уровня острой летальной токсичности водной вытяжки сорбента С2 методом биотестирования на ракообразных *Daphnia magna* Straus и одноклеточных пресноводных водорослей *Scenedesmus quadricauda* (Turp) Breb показали, что водная вытяжка сорбента С2 не оказывает острого токсического действия на ракообразных и водоросли. Показатели качества дистиллированной воды, пропущенной через загрузку сорбционного материала, указывают на отсутствие вторичного загрязнения фильтрата компонентами сорбента С2.

ГЛАВА 4. ВЫБОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД И РАСЧЕТ ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ С ЗАГРУЗКОЙ РАЗРАБОТАННЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ. УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО МАТЕРИАЛА

4.1 Описание и выбор технологической схемы очистки сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов

В диссертационной работе предлагается использовать золу растительных отходов (С1) и гранулы на основе золы (С2) в качестве сорбционного материала для очистки сточных вод гальванического предприятия от ионов меди. На гальваническом предприятии ООО «ЕЛТОНС», занимающемся нанесением на изделия металлических покрытий, используется система очистки сточных вод производительностью 0,7 м³/ч. Основная очистка осуществляется в реакторе нейтрализации и электрофлотаторе.

Анализ химического состава сточных вод после очистки показал, что концентрация катионов меди достигает 5,08 мг/дм³, что в несколько раз превышает уровень ПДК катионов меди в водных объектах рыбохозяйственного значения (0,001 мг/дм³).

Такая концентрация является недопустимой при сбросе сточных вод в открытые водоемы. По этой причине после основной очистки необходима доочистка сточных вод.

Для снижения уровня концентрации катионов меди в очищенной воде до ПДК катионов меди в водных объектах рыбохозяйственного значения после электрофлотатора предлагается добавить один из блоков доочистки: сорбентом из золы растительных отходов (С1) или гранулированным сорбционным материалом на основе золы растительных отходов (С2).

На рисунке 4.1 представлена принципиальная технологическая схема очистки сточных вод компании ООО «ЕЛТОНС» от ионов тяжелых металлов

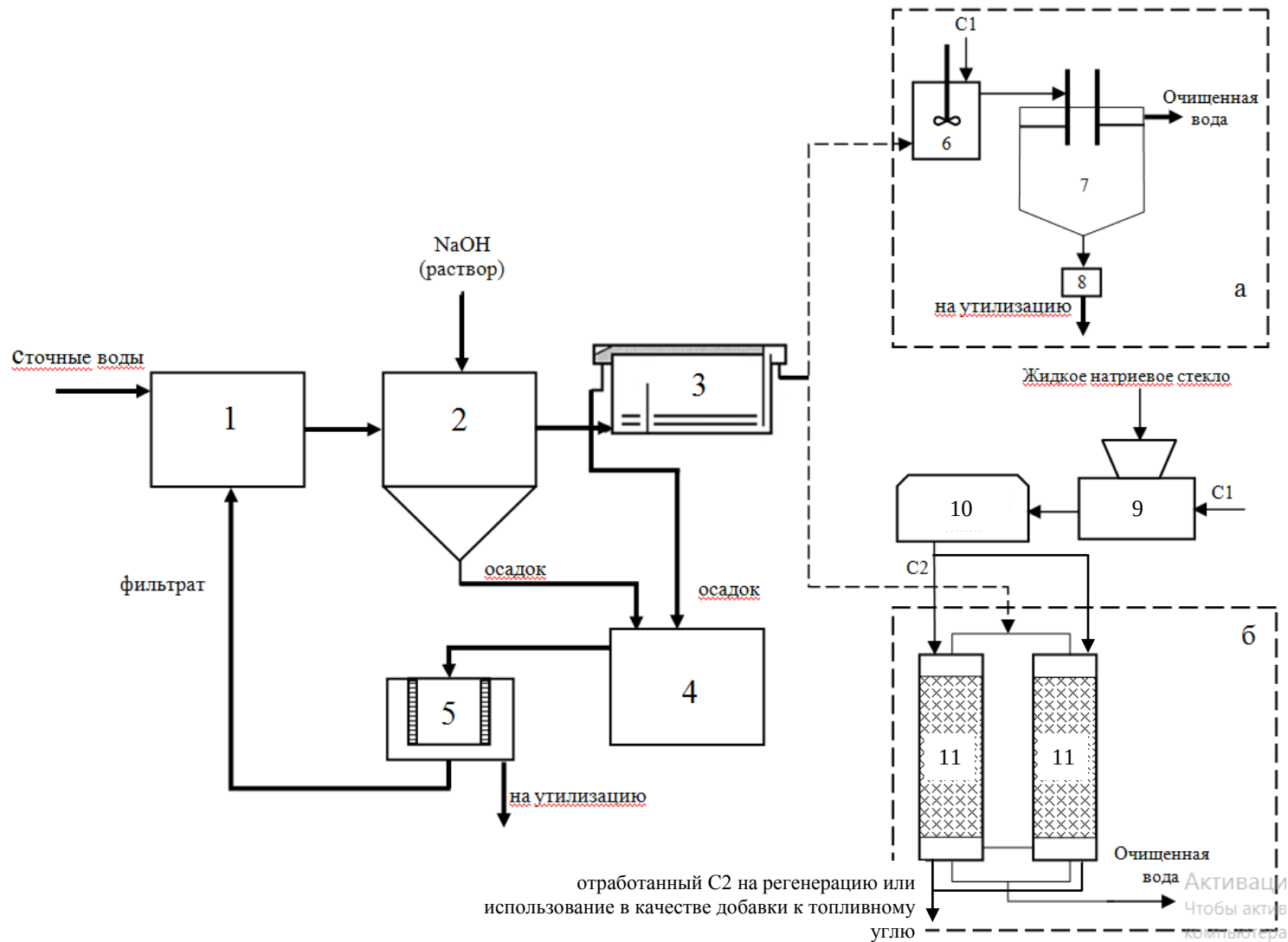


Рисунок 4.1 – Схема очистки стоков гальванического производства с предлагаемыми блоками доочистки (1 – приемные емкости; 2 – реактор нейтрализации; 3 – электрофлотатор; 4 – емкость осадка; 5 – гравитационный фильтр; 6 – реактор с лопастной мешалкой; 7 – тонкослойный отстойник; 8 – приемник; 9 – гранулятор-смеситель; 10 – муфельная печь; 11 – адсорбционный фильтр)

В схеме показаны предлагаемые блоки доочистки, процессы производства сорбента С2 и утилизации и регенерации отработанного сорбента.

В приемных емкостях (1) происходит накопление сточных вод и их смешивание с фильтратом после гравитационных фильтров, что позволяет усреднить состав сточных вод перед подачей в реактор нейтрализации. В реакторе нейтрализации (2) происходит взаимодействие катионов меди с реагентами. Далее сточные воды поступают в электрофлотатор (3), где происходит осветление сточных вод: удаление осадка и флотошлама. Удаленный осадок сливается в емкость осадка (4). После накопления определенного объема осадка он самотеком поступает в гравитационный фильтр (5), где под действием гравитационных сил происходит его обезвоживание. Фильтрат направляется на доочистку, осадок – на утилизацию. В блок доочистки сточных вод от катионов меди предлагается использовать один из аппаратов, работающих в разных режимах: статический (а, емкость с механическим перемешиванием с загрузкой сорбента С1: (6) – реактор с лопастной мешалкой; (7) – тонкослойный отстойник; (8) – приемник) и динамический (б, адсорбционный фильтр с загрузкой сорбента С2: (11) – адсорбционный фильтр). Схема дополняется блоком производства сорбента С2, который состоит из гранулятора-смесителя (9) и муфельной печи (10).

4.2 Расчет адсорбции в статических условиях с загрузкой сорбента С1

Процесс сорбции в статических условиях осуществляется путем интенсивного перемешивания обрабатываемой сточной воды с сорбентом в течение определенного времени t и последующего отделения сорбента от воды отстаиванием, фильтрованием и т. п.

Адсорбционная доочистка в статическом режиме осуществляется технологией однократного или многоступенчатого ввода сорбента в емкость с очищаемой водой, оборудованную лопастной мешалкой. Технология многоступенчатого ввода может производиться последовательно или противоточно. Очищение происходит за счет

интенсивного перемешивания сточных вод и сорбента С1 и последующего отстаивания в тонкослойном отстойнике.

При однократной или одноступенчатой очистке сорбент подается один раз. Такая очистка эффективна при невысоких концентрациях катионов меди. Такая очистка способствует экономичному расходу сорбционного материала.

В технологии многоступенчатого ввода сорбент поступает в несколько этапов. При последовательном вводе на каждой ступени подается новая порция сорбента. При противоточном (рисунок 4.2) – новый сорбент подается только на последней ступени.

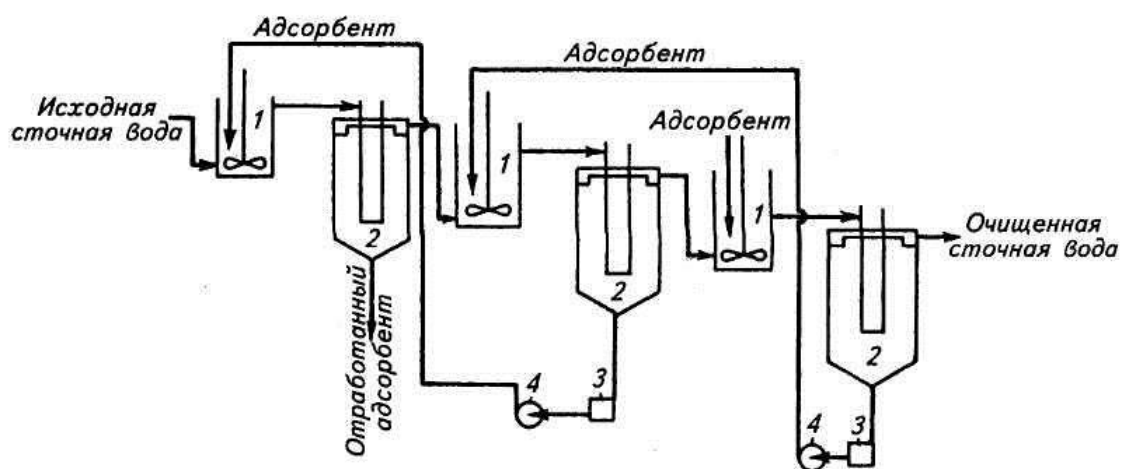


Рисунок 4.2 – Схема трехступенчатой адсорбционной установки с противоточным введением адсорбента: 1 – мешалка; 2 – отстойник; 3 – приемник адсорбента; 4 – насос

Для расчёта экономической эффективности очистки сточных вод от ионов меди с помощью сорбента С1 в статических условиях необходимо рассчитать расход сорбционного материала и необходимое количество ступеней. Исходные данные для расчета приведены в таблице 4.1.

Необходимое количество сорбционного материала рассчитывается по балансовому уравнению 4.1

$$mA + QC_k = QC_0, \quad (4.1)$$

где m – количество сорбента, кг; A – удельная статистическая адсорбция, г/кг;
 Q – объем сточных вод, л; C_0 – начальная концентрация катионов меди в сточных водах, г/л; C_k – конечная концентрация катионов меди в сточных водах, г/л.

Таблица 4.1 – Исходные данные для расчета расхода сорбционного материала и количества ступеней фильтра

Параметры	Значение
Производительность Q , м ³ /ч (м ³ /с)	0,7 (0,000194)
Адсорбция a , мг/г	4,6
Начальная концентрация ионов меди C_0 , мг/л	5,08
Конечная концентрация ионов меди C_k , мг/л	0,001
Расход (объем) очищаемой воды Q , л	700

$$m = \frac{Q(C_0 - C_k)}{a} = \frac{700(5,08 - 0,001)}{4,6} = 0,8 \text{ (кг)}.$$

Коэффициент адсорбции k рассчитывается по формуле 4.2

$$k = a/C_k = 4,6/0,001 = 4600. \quad (4.2)$$

При многоступенчатом режиме с последовательным вводом сорбента установка представляет собой несколько параллельно работающих секций, состоящих из 3-5 последовательно расположенных фильтров (рисунок 4.3). При достижении предельного насыщения головной фильтр отключается на регенерацию, а обрабатываемая вода подается на следующий фильтр. После регенерации головной фильтр включается в схему очистки уже в качестве последней ступени.

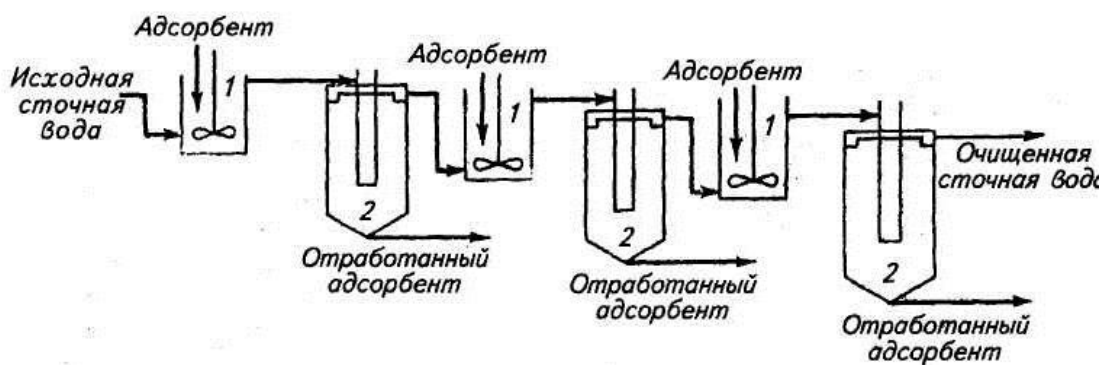


Рисунок 4.3 – Схема трехступенчатой адсорбционной установки с последовательным введением адсорбента: 1 – мешалка; 2 – отстойник

Дозу сорбента, вводимого на каждой ступени m_n , кг, рассчитаем по формуле 4.4

$$m_n = \frac{Q(\sqrt[n]{C_0/C_n} - 1)}{k}. \quad (4.4)$$

Предварительно рассчитаем дозу сорбента для первой ступени четырехступенчатой установки

$$m_1 = \frac{0,7(\sqrt[4]{5,08/0,001} - 1)}{4600} = 0,001 \text{ (кг)}.$$

Определим концентрацию катионов меди C_n , мг/л, после первой ступени четырехступенчатой очистки по формуле 4.5

$$C_n = \left(\frac{Q}{Q+k \cdot m_1}\right)^n C_0 \quad (4.5)$$

$$C_1 = \frac{700}{700+4600 \cdot 0,001} 5,08 = 5,05 \text{ (мг/л)}.$$

Расчеты для следующих ступеней

$$m_2 = \frac{0,7(\sqrt[2]{5,05/0,001} - 1)}{4600} = 0,01 \text{ (кг)}$$

$$C_2 = \left(\frac{Q}{Q+k \cdot m_2}\right)^2 C_0 = \left(\frac{700}{700+4600 \cdot 0,01}\right)^2 5,05 = 4,45 \text{ (мг/л)}.$$

$$m_3 = \frac{0,7(\sqrt[3]{4,45/0,001}-1)}{4600} = 0,002 \text{ (кг)}$$

$$C_3 = \left(\frac{Q}{Q+k \cdot m_3}\right)^3 C_0 = \left(\frac{700}{700+4600 \cdot 0,002}\right)^3 4,74 = 4,58 \text{ (мг/л)}.$$

$$m_4 = \frac{0,7(\sqrt[4]{4,58/0,001}-1)}{4600} = 0,001 \text{ (кг)}.$$

$$C_4 = \left(\frac{Q}{Q+k \cdot m_4}\right)^4 C_0 = \left(\frac{700}{700+4600 \cdot 0,001}\right)^4 4,58 = 4,5 \text{ (мг/л)}.$$

Количество ступеней n определим по формуле 4.5

$$n = \frac{\lg C_0 - \lg C_n}{\lg(Q+k m_1) - \lg Q} = \frac{\lg 5,08 - \lg 0,001}{\lg(700+4600 \cdot 0,11) - \lg 700} = \frac{1,56+3}{3,99-2,8} = 4. \quad (4.5)$$

Общий расход сорбционного материала m_0 вычисляется по формуле

$$m_0 = n m_1 = 0,004 \text{ (кг)}. \quad (4.6)$$

$m = 11,5 \text{ кг}$

В том случае, когда сорбент вводится противоточно, применяется формула 4.7

$$C_n = \left(\frac{k \frac{m}{Q} - 1}{(k \frac{m}{Q})^{n+1} - 1}\right) C_0. \quad (4.7)$$

$$C_n = \left(\frac{46000 \frac{6,98}{700} - 1}{(46000 \frac{6,98}{700})^{3+1} - 1}\right) 5,08 = 886,46/620282540571 \times 36,08 = 0,0005 \times 10^{-4}.$$

$$n = \frac{\lg[C_0(k\frac{m}{Q}-1)+C_3]-\lg C_3}{\lg\frac{m}{Q}k} - 1. \quad (4.8)$$

$$n = \frac{\lg[36,08(89000\frac{6,98}{700}-1)+0,00000005]-\lg 0,00000005}{\lg\frac{6,98}{700}89000} - 1 = (4,5+6,3)/2,948-1 = 2,66 = 3.$$

Для адсорбции в статическом режиме рассчитано, что сорбент С1 необходимо вводить противоточно технологией трехступенчатого ввода. Применяется механический способ перемешивания адсорбента с очищаемым раствором.

4.3 Расчет адсорбционного фильтра с загрузкой сорбента С2

Для адсорбции в динамических условиях целесообразно использовать адсорбер.

Произведен расчет адсорбционного фильтра ФСУ 0,5-0,6 с загрузкой сорбционного материала (сорбент С2). В таблице 4.2 представлены исходные данные для расчета.

Таблица 4.2 – Исходные данные для расчета адсорбционного фильтра с загрузкой сорбента С2

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Удельный свободный объем (порозность), ε	0,407	Число фильтров n	1+1
Плотность сточной воды рс.в, кг/м ³	1000	Производительность фильтра Qпр, м ³ /ч (м ³ /с)	0,7 (0,0002)
Коэффициент, учитывающий форму частиц, Φ	0,900	Площадь сечения фильтра Sадс, м ²	0,2
Высота загрузки Н, м	2,700	Насыпная плотность ρн, кг/м ³	665,000
Кинематический коэффициент вязкости воды (при 20 °С), μ	1,004·10 ⁻³	Скорость фильтрования, м/ч	3,500

Фиктивная скорость потока ω_{фик}, м/с, рассчитывается по формуле 4.9

$$\omega_{\text{фик}} = \frac{Q_{\text{пр}}}{S_{\text{ф}}} = 0,0002/0,2 = 0,00097 \text{ (м/с)}. \quad (4.9)$$

Истинная скорость потока $\omega_{\text{ист}}$, м/с, рассчитывается по формуле 4.10

$$\omega_{\text{ист}} = \frac{\omega_{\text{фик}}}{\varepsilon} = 0,00097/0,407 = 0,00096 \text{ (м/с)}. \quad (4.10)$$

Кажущаяся плотность адсорбента $\rho_{\text{каж}}$, кг/м³, рассчитывается по формуле 4.11

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{\rho_{\text{сорб}}}{1 - \varepsilon} = 665/(1 - 0,407) = 1121,4 \text{ (кг/м}^3\text{)}. \quad (4.11)$$

Размер частиц адсорбента: $d_{\text{ч}} = 0,015$ м.

Удельная поверхность α_v , м²/м³, рассчитывается по формуле 4.12

$$\alpha_v = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_{\text{ч}}} = \frac{6(1 - 0,407)}{0,015} = 237,2 \text{ (м}^2\text{/м}^3\text{)}. \quad (4.12)$$

Определяем режим течения потока в слое.

Число Рейнольдса Re рассчитывается по формуле 4.13

$$Re = \frac{\omega_{\text{ист}} \cdot d_{\text{ф}} \cdot \rho_{\text{с.в.}}}{\mu} = \frac{0,00096 \cdot 0,5 \cdot 1000}{1,004 \cdot 10^{-3}} = 16,3. \quad (4.13)$$

Коэффициент трения находится в зависимости от характера движения

- 1) $Re < 50$, то $\lambda = \frac{220}{Re}$;
- 2) $50 < Re < 7200$, то $\lambda = \frac{11,6}{Re^{0,25}}$;
- 3) $Re > 7200$, то $\lambda = 1,26$.

Коэффициент в данном случае равен $\lambda = \frac{220}{Re} = 13,5$.

Перепад давления насыпного слоя ΔP , Па, определяется по формуле

$$\Delta P = \lambda \cdot \frac{H}{d_{\text{ч}}} \cdot \frac{\rho_{\text{с.в.}} \cdot \omega_{\text{ист}}^2}{2} = 13,5 \cdot \frac{2,7}{0,015} \cdot \frac{1000 \cdot 0,00096^2}{2} = 2,99 \text{ кПа}. \quad (4.14)$$

Для расчета массы сорбента С2, которая необходима для одной загрузки адсорбера m_c , кг, применялась формула

$$m_c = \rho_n \cdot S_{\text{адс}} \cdot H = 665 \cdot 1,08 \cdot 2,7 = 1939,14 \text{ (кг)}. \quad (4.15)$$

Коэффициент диффузии

Коэффициент диффузии характеризует процесс проникновения адсорбата внутрь адсорбента. Под коэффициентом диффузии D понимают количество вещества, диффундирующего в единицу времени через квадратный сантиметр поверхности при градиенте концентрации, равном единице.

Точное определение коэффициента диффузии производится по сложным формулам. На практике можно вычислить примерное значение D , $\text{м}^2/\text{с}$, по формуле

$$D = \frac{K \cdot r^2}{\pi^2 \cdot \tau_{0,5}}, \quad (4.16)$$

где r – радиус частицы адсорбента, м ; K – коэффициент, зависящий от формы гранул; $\tau_{0,5}$ – время полуотработки адсорбционной емкости: время, которое проходит с начала адсорбции до момента, когда в массе сорбента количество сорбата достигнет $1/2$ от равновесной адсорбционной способности, с .

Для частиц шарообразной формы коэффициент K равен 0,308.

Время $\tau_{0,5} = 80 \text{ с}$ (время полуотработки сорбционной емкости сорбента С2 по катионам меди).

Коэффициент диффузии молекул катионов меди внутри зерна адсорбента определяется по уравнению

$$D = \frac{K \cdot r^2}{\pi^2 \cdot \tau_{0,5}} = \frac{0,308 \cdot 0,00004^2}{3,14^2 \cdot 80} = 6,25 \cdot 10^{-13} \text{ (м}^2/\text{с)}. \quad (4.17)$$

Кинематический коэффициент вязкости ν , $\text{м}^2/\text{с}$, определяется по формуле

$$\nu = \frac{\mu}{\rho_{\text{с.в.}}} = \frac{1,004 \cdot 10^{-3}}{1000} = 1,004 \cdot 10^{-6} \text{ (м}^2\text{/с)}. \quad (4.18)$$

Для определения коэффициента массоотдачи необходимо определить диффузионный критерий Прандтля $Pr_{\text{диф}}$ по формуле

$$Pr_{\text{диф}} = \frac{\nu}{D} = \frac{1,004 \cdot 10^{-6}}{6,25 \cdot 10^{-13}} = 1\,606. \quad (4.19)$$

Коэффициент массоотдачи

Приведенный диаметр $d_{\text{пр}}$, м, вычисляется по формуле

$$d_{\text{пр}} = \sqrt[3]{\frac{6 \left(\frac{\pi \cdot d_{\text{ч}}^2}{4} \right) \cdot d_{\text{ч}}}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{6 \left(\frac{3,14 \cdot 0,00008^2}{4} \right) 0,00008}{3,14}} = 0,0009 \text{ (м)}. \quad (4.20)$$

$$L = \frac{\pi \cdot d_{\text{пр}}}{2} = \frac{3,14 \cdot 0,00009}{2} = 0,0001 \text{ (м)}. \quad (4.21)$$

Коэффициент массоотдачи β , м/с, вычисляется по формуле

$$\beta = 0,62 \cdot \left(\frac{\Delta P \cdot \varepsilon \cdot \nu}{\alpha_v \cdot H \cdot L \cdot \rho_{\text{с.в.}}} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot Pr_{\text{диф}}^{-\left(\frac{2}{3}\right)} = 0,62 \cdot \left(\frac{2994,75 \cdot 0,407 \cdot 1,004 \cdot 10^{-6}}{44475 \cdot 2,5 \cdot 0,0001 \cdot 1000} \right)^{1/3} \times \\ \times 1\,606\,400^{-(2/3)} = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ (м/с)}. \quad (4.22)$$

Объемный коэффициент массоотдачи β_y , с⁻¹, рассчитывается по формуле

$$\beta_y = \beta \cdot \alpha_v = 2,2 \cdot 10^{-7} \cdot 44\,475 = 0,01 \text{ (с}^{-1}\text{)}. \quad (4.23)$$

Результаты расчетов характеристик адсорбционного фильтра представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Параметры адсорбера с загрузкой С2

Параметр, единицы измерения	Знач.	Параметр, единицы измерения	Знач.
Фиктивная скорость потока, м/с	0,00097	Коэффициент диффузии, м ² /с	$6,25 \cdot 10^{-13}$
Истинная скорость потока, м/с	0,00096	Кинематический коэффициент вязкости, м ² /с	$1,004 \cdot 10^{-6}$
Кажущаяся плотность адсорбента, кг/м ³	1121,4	Диффузионный критерий Прандтля	1 606
Число Рейнольдса	16,3	Приведенный диаметр частиц, м	0,001
Коэффициент трения	13,5	Коэффициент массоотдачи, м/с	$2,2 \cdot 10^{-7}$
Перепад давления насыпного слоя, кПа	2,99	Объемный коэффициент массоотдачи, с ⁻¹	0,01
Масса гранул для загрузки одного адсорбционного фильтра, кг	1939,14		

Расчеты при разных режимах показали, что наиболее эффективной является очистка сточных вод от катионов меди в динамических условиях – 97,8 %, эффективность в статических условиях – 85,9 %.

Таким образом, наиболее производительной и экономически выгодной оказалась технология адсорбционной доочистки сточных вод в динамических условиях.

4.4 Утилизация насыщенного ионами меди сорбента С2 в качестве катализатора сжигания топливного угля

Отработанный сорбент С2 предлагается либо регенерировать очищенной водой путем пропускания интенсивного потока через загрузку в обратном направлении (промывные воды сливаются в голову очистных сооружений); либо использовать в качестве добавки к топливному углю при сжигании. Исследователи из НИТУ «МИСиС», Института катализа Сибирского отделения Российской академии наук им. Г.К. Борескова и Томского политехнического университета экспериментально доказали эффективность метода повышения производительности сгорания твердого топлива путем добавления солей меди.

Такой метод позволяет уменьшить количество выбросов в окружающую среду на 40 % и снизить недожог в три раза, повысив таким образом выход полезного тепла. За счет повышения интенсивности реакции горения угольного

топлива и снижения уровня температуры горения происходит увеличение эффективности самого процесса [164].

При использовании солей металлов в качестве катализаторов повышение эффективности процесса горения достигается за счет интенсификации реакции горения и понижения температуры горения. При этом авторы исследования отмечают, что применение солевых агентов делает процесс горения более управляемым.

Для повышения эффективности сжигания угля применяют каталитически активные вещества. В многочисленных исследованиях [164-168] показано, что эффективны такие катализаторы, как оксиды металлов (на основе щелочных, щелочноземельных, переходных и редкоземельных металлов) и их предшественники (соли на основе сульфатов, ацетатов, нитратов, хлоридов и карбонатов).

Процесс, в ходе которого происходит активация горения твердого топлива, основывается на интенсификации окисления углерода за счет того, что на его поверхности адсорбируется больше кислорода. Такой процесс приводит к тому, что температура воспламенения твердого топлива снижается, а скорость горения увеличивается. При этом образующиеся оксиды в процессе горения проходят несколько стадий окисления и восстановления [169].

Эксперименты проводились в камере сгорания. Температура теплоносителя – от 500 до 700 °С. Добавки в виде нитрата меди вводили методом мокрой пропитки с последующей сушкой при 105 °С в течение 20 ч [170]. По результатам EDX-картирования выявлено, что метод пропитки по влажности позволяет равномерно распределить катализатор в топливе [171].

В ходе эксперимента было установлено, что процесс окисления топлива проходит стадиями. На первой стадии происходит выделение продуктов окисления в виде газов. На второй стадии (при температуре выше 300 °С) образуются оксиды металлов. Образованные оксиды ускоряют процессы взаимодействия углерода и кислорода [172].

По результатам экспериментов был сделан вывод о том, что если к твердому топливу добавить $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, то КПД котла увеличивается вследствие того, что

увеличивается полнота сгорания. Увеличение полноты сгорания приводит к снижению расхода топлива [172].

Результаты исследования, изложенные в [171], показали, что ацетат меди способствует повышению реакционной способности антрацита. В ходе эксперимента зафиксировано снижение температуры горения на 35-190 °С, а также сокращение времени задержки воспламенения на 2,1-5,4 с. Также добавка ацетата меди приводит к снижению недожога топлива (в среднем на 70 %) и снижению количества выбросов СО и NO_x (в среднем на 18,5 и 20,8 % соответственно).

Таким образом, насыщенная медью зола после сушки может стать эффективным катализатором топливного угля.

Экспериментальным методом выяснено, что наиболее эффективна добавка солей меди в количестве 5 масс. % [171]. Массовая доля вещества Масс., %, вычисляется по формуле

$$\text{Масс.} = M_{\text{комп.}}/M_{\text{общ.}} \times 100 \%, \quad (4.24)$$

где $M_{\text{комп.}}$ – масса добавки, г; $M_{\text{общ.}}$ – масса угля, г.

Таким образом, отработанный после одной загрузки фильтра сорбент можно будет использовать для повышения эффективности сжигания топливного угля.

Усовершенствована технологическая схема очистки сточных вод от ионов меди ООО «ЕЛТОНС» путем добавления блока доочистки сорбционным материалом на основе золы растительных отходов. Предложено два режима доочистки: статический с эффективностью очистки 85,9 % и динамический с эффективностью 97,8 %. Выбран динамический режим. Рассчитан адсорбционный фильтр: производительность – 0,7 м³/ч; насыпная плотность гранул – 665 кг/м³; удельная поверхность гранул – 158 м²/г; перепад давления насыпного слоя – 2,99 кПа; масса сорбента С2 для загрузки 1 фильтра – 1939,14 кг; коэффициент диффузии – $6,25 \cdot 10^{-13}$ м²/с; коэффициент массоотдачи – $2,2 \cdot 10^{-7}$ м/с; объемный коэффициент массоотдачи – 0,01 с⁻¹. Определены пути регенерации отработанного сорбционного материала интенсивным потоком очищенной воды, или утилизации в качестве добавки к топливному углю при сжигании.

ГЛАВА 5. РАСЧЕТ ПРЕДОТВРАЩЕННОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ВРЕДА И ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ СОРБЕНТОМ С2

5.1 Расчет капитальных затрат на производственное оборудование, инструменты и приспособления при производстве сорбционного материала

Для того, чтобы определить капитальные затраты определяются средние рыночные стоимости необходимого оборудования, инструментов, приспособлений; суммы, затрачиваемые на перемещение материала, оборудования, инструментов, приспособлений, подготовку к работе, монтаж.

Транспортно-заготовительные расходы берутся в размере 3-5 %, а затраты на монтаж – 5-15 % от цены [173]. В таблице 5.1 представлен расчет капитальных затрат на оборудование.

Таблица 5.1 – Капитальные затраты на оборудование

Наименование оборудования	Кол-во	Цена, руб. за единицу	Сумма, руб.	Транспортно заготовит. расходы (4 %)	Затраты на монтаж (10 %)	Всего капит. затрат, Кз, руб.
Лопастной смеситель-гранулятор СГЛ-70	1	61 500	61 500	2 460	6 150	70 110
Низкотемпер. Печь ШС 35/400-4000-П	1	500 000	500 000	20 000	50 000	570 000
Всего						640 110

Стоимость дорогостоящего и долгослужашего инструмента K_1 , руб., принимается в размере 10 % от стоимости технологического оборудования (с учетом затрат на монтаж и транспортно-заготовительных расходов) и рассчитывается по формуле 5.1.

$$K_1 = \frac{10 \cdot K_3}{100} = \frac{10 \cdot 640\,110}{100} = 64\,011 \text{ (руб.)}. \quad (5.1)$$

Стоимость производственного и хозяйственного инвентаря K_2 , руб., принимается в размере 3 % от стоимости оборудования [174] и рассчитывается по формуле

$$K_2 = \frac{3 \cdot (K_1 + K_3)}{100} = \frac{3 \cdot (640\,110 + 64\,011)}{100} = 19\,204 \text{ (руб.)}. \quad (5.2)$$

В таблице 5.2 представлен расчет капитальных затрат по участку.

Таблица 5.2 – Капитальные затраты по участку

Наименование затрат	Сумма, тыс. руб.
Стоимость оборудования, K_3	640 110
Стоимость дорогостоящего и долговременного инструмента, K_1	64 011
Стоимость производственного и хозяйственного инвентаря, K_2	19 204
Всего:	723 325

5.2 Расчет себестоимости изготовления сорбентов С1 и С2

5.2.1 Затраты на основные материалы

Основным материалом являются растительные отходы. Стоимость материала для производства 1 т продукта – бесплатно. Транспортно-заготовительные расходы составят около 3 000 руб.

Следовательно, средства, затрачиваемые для производства 1 т продукта будут состоять только из транспортных расходов и будут составят 3 000 руб.

5.2.2 Амортизация оборудования, транспортных средств и дорогостоящего инструмента

Уровень амортизации A , тыс. руб., получается с учетом стоимости оборудования, расходов на перемещение материалов, дорогостоящий инструмент K_i и норм амортизации Na_i [174], вычисляется по формуле

$$A = \sum K_i \cdot \frac{H_{a_i}}{100}, \quad (5.3)$$

где H_{a_i} – норма амортизации для оборудования: 10, для дорогостоящего инструмента: 20.

$$A = 640\,110 \cdot \frac{10}{100} + 64\,011 \cdot \frac{20}{100} = 64\,011 + 12\,802 = 76\,813,2 \text{ (руб.)}. \quad (5.4)$$

Так как в год при производстве 160,6 т сорбента С2 сумма амортизации составляет 76,8 тыс. руб., при производстве 1 т сорбента сумма амортизации составит 479 руб.

5.2.3 Затраты на электрическую энергию

Производительность производственной схемы составляет 440 кг/сут. Для производства сорбента необходима работа следующего технологического оборудования: низкотемпературная печь, гранулятор-смеситель с лопастной мешалкой, низкотемпературная печь для термообработки гранул.

Низкотемпературная печь работает 20 ч при мощности 5 кВт, гранулирование золы продолжается 3 ч при мощности 15 кВт, термообработка гранул – 4 ч при мощности 6 кВт. Стоимость электроэнергии для предприятия – 7 руб./кВт·ч. В таблице 5.3 представлен расчет затрат на электроэнергию при производстве сорбционного материала.

Таблица 5.3 – Затраты на электроэнергию

Операция	Продолжительность операции, ч	Затрачиваемая энергия, кВт	Затраты на эл. энер., руб.
Сушка	20,0	5,0	700
Гранулирование золы	3,0	15,0	315
Термообработка гранул	4,0	6,0	168
Всего			1 183

При условии, что затраты электроэнергии на производство 440 кг продукции составили 1 183 руб., на производство 1 т продукции понадобится Зэл.эн. – 2 689 руб.

Итого затраты на электроэнергию и амортизацию оборудования при производстве 1 т сорбционного материала составят: $479 + 3\,375 = 3\,854$ (руб.) = 3,9 (тыс. руб.).

В таблице 5.4 представлена калькуляция себестоимости продукции при производстве 1 т сорбционного материала.

Таблица 5.4 – Калькуляция себестоимости продукции

№	Наименование статей	Сумма, тыс. руб.	% по отн. к итогу
1	Основные материалы	3	19
2	Расходы по содержанию и эксплуатации оборудования и транс. средств	3,2	32
3	Расходы на материал (связующее ЖНС)	7,7	49
Себестоимость		13,9	100

При условии, что в год производится 160,6 т сорбционного материала, себестоимость производства продукции составит $13,9 \times 160,6 = 2\,232$ тыс. руб./год.

5.2.4 Расчет себестоимости очистки сточных вод от катионов меди с помощью разработанных сорбентов С1, С2 и АУ марки ДАК

Для того, чтобы рассчитать себестоимость очистки сточных вод от катионов меди сорбентами С1 и С2 брались показатели ООО «ЕЛТОНС».

Расчет себестоимости очистки 1 м³ сточной воды от катионов меди производится по результатам лабораторных испытаний очистки сорбционным материалом сточных вод гальванического производства. В расчете определяется составная часть себестоимости очистки 1 м³ сточной воды на адсорбционных фильтрах.

Режим работы: одна смена – 8 ч. Расход сточной воды – 0,7 м³/ч (2044 м³/год.).

Концентрация катионов меди на входе в емкость для смешивания составляет 5,08 мг/дм³.

Для расчета себестоимости очистки сорбентом С1 учитываются параметры: годовые эксплуатационные расходы сорбента С1 $P_{C1} = 11,5$ т, стоимость сорбента С1 $\Pi_{C1} = 6,2$ тыс. руб./т.

Затраты на сорбент С1 Z_{C1} , руб., рассчитываются по формуле

$$Z_{C1} = \Pi_{C1} \cdot P_{C1} = 6\,200 \cdot 11,5 = 71\,540 \text{ (руб.)}. \quad (5.5)$$

Затраты на 1 м³ очищаемой воды сорбентом С1 $Z_{1м³}$, руб., рассчитываются по формуле

$$Z_{1м³} = \frac{Z}{Q} = \frac{71\,540}{2044} = 35 \text{ (руб.)}. \quad (5.6)$$

Время защитного действия слоя сорбента С2 τ , ч, рассчитывается по формуле

$$\tau = \frac{DCE \cdot m_c \cdot n}{C_0 \cdot Q_{ж}} = \frac{12,9 \cdot 1939,14 \cdot 1}{5,08 \cdot 0,7} = 703,5 \text{ (ч)}. \quad (5.7)$$

где ДСЕ – динамическая сорбционная емкость, г/кг; n – количество рабочих адсорбционных фильтров; C_0 – концентрация катионов меди в сточной воде, г/м³; $Q_{ж}$ – объемный расход жидкости, м³/ч; m_c – масса загрузки адсорбционного фильтра, кг.

$$DCE = 150 \times 5/58 = 12,9 \text{ (мг/г)}.$$

$$PCE = 315 \times 5/58 = 27,1 \text{ (мг/г)}.$$

Годовой расход С2 P , кг, рассчитывается по формуле

$$P = m_c \cdot n \cdot \frac{t_{раб}}{\tau} = 1939,14 \cdot 1 \cdot \frac{365 \cdot 8}{703,5} = 8062,5 \text{ кг} = 8,05 \text{ т}. \quad (5.8)$$

где $t_{\text{раб}}$ – годовой фонд рабочего времени, ч.

Затраты на сорбент Z , тыс.руб., рассчитывается по формуле

$$Z = Ц \cdot P = 13\,900 \cdot 8,05 = 111\,895 \text{ руб./год.} \quad (5.9)$$

где $Ц$ – стоимость 1 т сорбента $C2$, руб.

Удельный расход сорбента $C2$ $P_{\text{руд}}$, кг/м³, рассчитывается по формуле

$$P_{\text{руд}} = \frac{P}{Q} = \frac{8050}{2044} = 3,9 \text{ кг/м}^3. \quad (5.10)$$

где Q – расход сточных вод, м³/год.

Удельные затраты на 1 м³ очищаемой воды $Z_{1\text{м}^3}$, руб., рассчитываются по формуле

$$Z_{1\text{м}^3} = \frac{Z}{Q} = \frac{111\,895}{2044} = 37,4 \text{ руб.} \quad (5.11)$$

Для сравнения был выбран один из часто используемых в адсорберах активированных углей, выпускаемых в промышленных масштабах, – активированный уголь марки ДАК. С учетом производительности фильтра и начальной и конечной концентраций меди расход угля марки ДАК в год составит $P_{\text{АУ}} = 7,1$ т. Средняя стоимость на рынке активированного угля (АУ) $Ц_{\text{АУ}} = 74$ тыс. руб./т.

Соответственно, при использовании в адсорбере очистной системы ООО «ЕЛТОНС» угля марки ДАК в год будет затрачено

$$Z_{\text{АУ}} = Ц_{\text{АУ}} \cdot P_{\text{АУ}} = 74\,000 \cdot 7,1 = 525\,400 \text{ (руб.).}$$

Для расчета стоимости очистки 1 м³ сточной воды на адсорбере с АУ марки ДАК, $Z_{1\text{м}^3}$, руб., применяется формула 5.11.

$$Z_{1м^3} = \frac{3}{Q} = \frac{525400}{2044} = 257 \text{ (руб.)}.$$

5.3 Расчет размера вреда, причиненного водным объектам, вследствие сброса сточных вод гальванического производства в водоем и в результате загрязнения почв в результате поступления в почву загрязняющих веществ при складировании растительных отходов

Расчет размера вреда водным объектам и в результате загрязнения почв производится по Методикам [175, 176].

Размер вреда Y , тыс. руб., причиненного водным объектам, представляет собой оценку в денежной форме и рассчитывается по формуле

$$Y = K_{вг} \cdot K_{в} \cdot K_{ин} \cdot \sum_{i=1}^n H_i \cdot M_i \cdot K_{из}, \quad (5.12)$$

где $K_{вг}$ – коэффициент, учитывающий природно-климатические условия в зависимости от времени года; $K_{в}$ – коэффициент, учитывающий состояние водного объекта; $K_{ин}$ – коэффициент индексации, учитывающий инфляционную составляющую экономического развития; H_i – таксы для исчисления размера вреда от сброса i -го вредного (загрязняющего) вещества в водные объекты, тыс. руб./т; M_i – масса сброшенного i -го вредного (загрязняющего) вещества, т; $K_{из}$ – коэффициент, учитывающий интенсивность негативного воздействия вредных (загрязняющих) веществ на водный объект. Все коэффициенты и такса определяются из таблиц [175].

Масса сброшенного вещества $M_{Cu^{2+}}$, т, рассчитывается по формуле 5.13

$$M_{Cu^{2+}} = Q (C_{ф_{Cu^{2+}}} - C_{д_{Cu^{2+}}}) T \cdot 10^{-6}. \quad (5.13)$$

где Q – расход сточных вод, $\text{м}^3/\text{час}$; $C_{\text{ф}_{\text{Cu}^{2+}}}$ – средняя фактическая концентрация катионов меди в сбрасываемых сточных водах, $\text{мг}/\text{дм}^3$; $C_{\text{д}_{\text{Cu}^{2+}}}$ – допустимая концентрация катионов меди, $\text{мг}/\text{кг}$; T – продолжительность сброса сточных вод, час.

$$M_{\text{Cu}^{2+}} = 0,7(5,08 - 0,001)4 \cdot 10^{-6} = 14,2 \cdot 10^{-6} (\text{т}).$$

$$Y = 1,25 \cdot 1,41 \cdot 1,26 \cdot 12100 \cdot 14,2 \cdot 10^{-6} \cdot 5080 = 1938,4 (\text{тыс. руб.}).$$

Исчисление в стоимостной форме размера вреда в результате загрязнения почв, возникшего при поступлении в почву загрязняющих веществ при размещении пищевых растительных отходов $\text{УЩ}_{\text{загр}}$, тыс. руб./год, рассчитывается по формуле

$$\text{УЩ}_{\text{загр}} = \text{СЗ} \cdot S \cdot K_{\text{г}} \cdot K_{\text{исп}} \cdot T_{\text{х}} \cdot K_{\text{мпс}}, \quad (5.14)$$

где СЗ – степень загрязнения почвы; S – площадь загрязненного участка, м^2 ; $K_{\text{г}}$ – показатель, учитывающий глубину загрязнения, порчи почв при складировании растительных отходов; $K_{\text{исп}}$ – показатель, учитывающий категорию земель и вид разрешенного использования земельного участка; $T_{\text{х}}$ – такса для исчисления размера вреда, причиненного почвам при их загрязнении; $K_{\text{мпс}}$ – показатель, учитывающий мощность плодородного слоя почвы. Все показатели и такса определяются из таблиц [176].

Степень загрязнения почвы зависит от соотношения C фактического содержания i -го загрязняющего вещества в почве $X_{\text{Cu}^{2+}}$, $\text{мг}/\text{кг}$, к нормативу качества окружающей среды для почв $X_{\text{н}}$, $\text{мг}/\text{кг}$

$$C = X_{\text{Cu}^{2+}}/X_{\text{н}}. \quad (5.15)$$

В случае если отношение C менее или равно 1, то данное отношение не включается в формулу расчета.

При значении C менее 5 $C3$ принимается равным 1,5; при значении C в интервале от 5 до 10 $C3$ принимается равным 2,0; при значении C в интервале от 10 до 20 $C3$ принимается равным 3,0; при значении C в интервале от 20 до 30 $C3$ принимается равным 4,0; при значении C в интервале от 30 до 50 $C3$ принимается равным 5,0; при значении C в интервале от 50 до 70 $C3$ принимается равным 6,0; при значении C в интервале от 70 до 100 $C3$ принимается равным 7,0; при значении C в интервале от 100 до 150 $C3$ принимается равным 9,0; при значении C от 150 до 250 $C3$ принимается равным 12,0; при значении C более 250 $C3$ принимается равным 15,0.

$$C = 5,08 / 0,001 = 5080.$$

Так как C более 250, $C3 = 15,0$.

$$УЩ_{\text{загр}} = 15 \cdot 7,42 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 500 \cdot 6 = 1\,002 \text{ (тыс. руб./год)}.$$

Таким образом, предотвращенный экологический вред при внедрении адсорбционной технологии очистки сточных вод на ООО «ЕЛТОНС» сорбентом на основе золы растительных отходов ООО «ИнтерФрут» оценен в $1\,938,4 + 1\,002 = 2\,940,4$ тыс. руб./год.

5.4 Расчет экономического эффекта адсорбционной технологии очистки сточных вод золой органических отходов

Экономическую эффективность затрат определяют как соотношение результатов (выгод) и затрат [177]. Применительно к инвестициям в основной капитал природоохранного значения, формула принимает следующее выражение

$$\Xi_3 = P/Z, \quad (5.16)$$

где Ξ_3 – экономическая эффективность годовых природоохранных затрат;

P – полный годовой эффект (результат);

Z – затраты, определившие эффект.

Полный экономический эффект P , руб./год, или результат природоохранных затрат, проявляется в предотвращении экономического ущерба от техногенного воздействия предприятия на окружающую среду и получении дополнительного дохода в результате улучшения производственной деятельности предприятий в условиях более благоприятной экологической обстановки

$$P = \Pi + \Delta D, \quad (5.17)$$

где Π – величина годового предотвращенного экономического ущерба от загрязнения среды; ΔD – годовой прирост дохода от улучшения производственных результатов.

Средняя стоимость утилизации органических отходов в г. Елабуга – 4 000 руб./т. Стоимость утилизации отходов ООО «ИнтерФрут» $4\,000 \times 25 \times 12 = 1\,200\,000$ (руб./год).

В настоящий момент предварительно очищенные сточные воды ООО «ЕЛТОНС» сдаются в МУП «Елабужский водоканал». Стоимость водоотведения в г. Елабуга на территории расположения компании – 29,7 руб./м³ = 29,7 руб./т. Стоимость утилизации сточных вод ООО «ЕЛТОНС» $29,7 \times 2\,044 = 60\,706,8$ (руб./год).

Годовой прирост дохода составит: $\Delta D = 1\,200\,000 + 60\,706,8 = 1\,260\,706,8$ (руб.).

Полный экономический эффект: $P = 244\,974 + 1\,260\,706,8 = 1\,505\,680,8$ (руб./год).

Затраты складываются из капитальных затрат на оборудование, себестоимости изготовления материала, себестоимости очистки сточных вод от катионов меди с помощью разработанного сорбционного материала: $638\,384 + 353\,320 + 3\,102 = 994\,806$ (руб./год)

Экономическая эффективность годовых природоохранных затрат составит

$$\Xi_3 = 1\,505\,680,8/994\,806 = 1,51.$$

Общим правилом для нормального экономического решения является превышение выгоды над затратами, то есть чистый экономический эффект, определяемый путем сопоставления результата (полного экономического эффекта) природоохранных мероприятий с затратами на их осуществление, должен быть положительным, то есть соблюдаться условие: $(P/Z) > 0$ или $P/Z > 1$. Показатели затрат и результатов природоохранных мероприятий определяются применительно к первому году после окончания планируемого (нормативного) срока освоения производственной мощности природоохранных объектов в годовом исчислении.

$1,51 > 1$, следовательно, адсорбционная очистка сточных вод золой органических отходов является рентабельной технологией и обладает видимым экономическим эффектом.

Таким образом, рассчитаны капитальные затраты на производство 1 т сорбентов С1 и С2, себестоимость очистки 1 м³ сточной воды от катионов меди с помощью полученных сорбентов (35 руб.; 37,4 руб.). Рассчитан размер предотвращенного экологического вреда (2 940,4 тыс. руб./год), причиненного сбросом вредных (загрязняющих) веществ в составе сточных вод и в результате загрязнения почв, возникшего при поступлении в почву загрязняющих веществ при складировании на ее поверхности растительных отходов, и экономическая эффективность (1 505 тыс. руб./год) от использования предлагаемой технологии очистки сточных вод ООО «ЕЛТОНС».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Количественно и качественно оценен состав сточных вод гальванического производства и технологическая схема их очистки. Показано, что концентрация катионов меди после очистки превышает уровень ПДК катионов меди в водных объектах рыбохозяйственного значения.

2. Получены технологические характеристики высушенных растительных отходов (влажность – 3 %, зольность – 11,32 %, теплота сгорания – 25,0 МДж/кг) и золы, полученной после их сжигания в топке котла (насыпная плотность – 329 кг/м³; удельная поверхность – 140 м²/г; водопоглощение – 23 %; суммарным объем пор – 0,8 см³/г). Рассчитаны характеристики котла при сжигании растительных отходов: КПД котла (87,1 %) и их количество, которое требуется для эффективного сжигания – 0,31 кг/с. Расчеты показали, что зола относится к IV классу опасности и составляет 93,59 мг/кг.

3. Изучен процесс адсорбции ионов меди из модельных растворов сорбентом С1 в статических условиях. Изотерма имеет выпуклую форму и относится к I типу по классификации Брунауэра, Демина и Теллера, соответствует изотерме Ленгмюра L-типа. Рассчитаны кинетические параметры, подтвержден механизм физической неактивированной адсорбции. Произведен расчет термодинамических и кинетических показателей: константа скорости адсорбции – 0,338-0,43 с⁻¹, значение кажущейся энергии активации – 5,36 кДж/моль.

4. Разработана технология получения сорбента С2: перемешивание сорбента С1 со связующим (жидкое натриевое стекло) в соотношении 2:1, нагревании в течение 25 мин при температуре 500 °С. Изучен процесс адсорбции в динамических условиях.

5. Усовершенствована технологическая схема очистки сточных вод от ионов меди ООО «ЕЛТОНС» путем добавления блока доочистки сорбционным материалом на основе золы растительных отходов. Предложено два режима доочистки: статический с эффективностью очистки 85,9 % и динамический с эффективностью 97,8 %. Выбран динамический режим. Рассчитан адсорбционный

фильтр: производительность – 0,7 м³/ч; насыпная плотность гранул – 665 кг/м³; удельная поверхность гранул – 158 м²/г; перепад давления насыпного слоя – 2,99 кПа; масса сорбента С2 для загрузки 1 фильтра – 1939,14 кг; коэффициент диффузии – $6,25 \cdot 10^{-13}$ м²/с; коэффициент массоотдачи – $2,2 \cdot 10^{-7}$ м/с; объемный коэффициент массоотдачи – 0,01 с⁻¹. Акты об использовании результатов диссертационного исследования представлены в приложениях 1, 2.

6. Определены пути регенерации отработанного сорбционного материала интенсивным потоком очищенной воды, или утилизации в качестве добавки к топливному углю при сжигании. Рассчитаны капитальные затраты на производство 1 т сорбентов С1 и С2, себестоимость очистки 1 м³ сточной воды от катионов меди с помощью полученных сорбентов (35 руб.; 37,4 руб.), размер предотвращенного экологического вреда (2 940,4 тыс. руб./год), причиненного сбросом вредных (загрязняющих) веществ в составе сточных вод и в результате загрязнения почв, возникшего при поступлении в почву загрязняющих веществ при складировании на ее поверхности растительных отходов, и экономическая эффективность (1 505 тыс. руб./год) от использования предлагаемой технологии очистки сточных вод ООО «ЕЛТОНС».

Тема диссертации может быть разработана дальше в области исследования процесса утилизации использованного сорбента на основе растительных отходов, насыщенного ионами тяжелых металлов, в качестве добавки к твердому топливу при сжигании и создания таким образом практически безотходной технологии утилизации растительных отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. – М.: Протектор, 2010. – 1080 с.
2. Филатова Е.Г. Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2015. – №2 (13). – С. 97-109.
3. Митракова Т.Н. Применение материалов естественного происхождения для сорбционной очистки сточных вод от ионов меди (II): дис. ... кандидата технических наук: 03.02.08 / Митракова Татьяна Николаевна; [Место защиты: Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина]. – Москва, 2017. – 126 с.
4. Орлов Д.С. Химия почв. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 376 с.
5. Omer Sadak. Chemical sensing of heavy metals in water // Advanced Sensor Technology Biomedical, Environmental, and Construction Applications. – 2023. – P. 565-591.
6. Вишневецкий В.Ю., Ледяева В.С. Выбор маркерных тяжелых металлов для оценки степени токсичности воздействия на организм человека // Известия Южного федерального университета. Технические науки. – 2013. – С. 170-176.
7. Клименко Т.В. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов // Современные научные исследования и инновации. – 2013. – № 11 [Электронный ресурс].
8. Harris E.D. Basic and clinical aspects of copper Crit. // Rev. Clin. Lab. Sci. – 2003. – №40. – P. 547-586.
9. Ruan X.Y., Liu Q.Y. Foreign medical. // Medical geography booklet. – 1999. – № 4. – P. 157-159.
10. Shao L., Shao Y.H. Environmental chemistry. Vol.3. – 2012. – P. 35-39
11. Solomons N.W., Viteri F. and Shuler T.R., Nielsen F.H. Nutr J. – 1982. – №1. – P. 39.
12. Sturm E., Piersma F.E., Tanner M.S., Socha P., Roberts E.A., Shneider B.L. Controversies and Variation in Diagnosing and Treating Children With Wilson Disease: Results of an International Survey // J Pediatr Gastroenterol Nutr. – 2016. – № 63 (1). – P. 7-82.
13. European Association for Study of Liver. // EASL Clinical Practice Guidelines: Wilson's disease. J Hepatol. – 2012. – № 56 (3). – P. 67-85.

14. Roberts E.A., Schilsky M.L. Diagnosis and treatment of Wilson disease: an update // *Hepatology*. – 2008. – № 47 (6). – P. 111-128.
15. Четкина Т.С., Потапов А.С., Цирульников О.М., Сенякович В.М., Туманова Е.Л. Болезнь Вильсона у детей: варианты манифестации и трудности ранней диагностики // *Вопросы диагностики в педиатрии*. – 2011. – № 3 (1). – С. 41-47.
16. Четкина, Т.С. Болезнь Вильсона у детей: диагностика, течение и прогноз.: автореф. дисс. ... канд. мед. наук: 14.01.08/Четкина Татьяна Сергеевна. – М., 2011. – 24 с.
17. Голованова Е.В., Лазебник Л.Б., Конев Ю.В., Шапошникова Н.А. Болезнь Вильсона-Коновалова (гепатоцеребральная дистрофия, гепатолентикулярная дегенерация): диагностика, лечение и диспансерное наблюдение // *Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология*. – 2015. – № 7 (119). – С. 108-111.
18. Соколов А.А., Дембровский В.Н., Красильникова Е.Ю. Оказание медицинской помощи и лекарственное обеспечения пациентов, страдающих жизнеугрожающими и хроническими прогрессирующими редкими заболеваниями. Болезнь Вильсона (гепатолентикулярная дегенерация) // *Проблемы стандартизации в здравоохранении*. – 2015. – № 5-6. – С. 30-35.
19. Корой П.В. Болезнь Вильсона. Часть I: этиология, патогенез, клинические проявления и скрининг // *Вестник молодого ученого*. – 2014. – № 7 (3-4). С. 56-63.
20. Корой П.В. Болезнь Вильсона. Часть II: диагностические тесты, диагностика в специфических популяциях // *Вестник молодого ученого*. – 2015. – № 8 (1). – С. 21-30.
21. Корой П.В. Болезнь Вильсона. Часть III: общие принципы терапии, лечение в специальных ситуациях, мониторинг терапии и прогноз // *Вестник молодого ученого*. – 2015. – № 9 (2). – С. 35-44.
22. Industrial Toxicology Writing Group. *Industrial Toxicology* // Shanghai: People's Publishing House. – 1976. – P. 111-112.
23. Wang G.L., Ding X.H. Anhui // *Journal of Preventive Medicine*. – 1988. – № 1. – 12 p.
24. Zhang N.L., Liu J.H. and Sun F.C. The relationship of the copper and Human Health // *Journal of Preventive Medicine*. – 2007. – № 14. – P. 8-14.
25. Huang G.P., Huang C.L. and Hu Y.H. // *The academic journal of Gannan Normal College*. – 2001. – № 6. – P. 64-66.

26. Wu M.J., Tu C.X. Studies of Trace Elements and Health. – 2005. – № 22. – P. 5-7.
27. Campen M.J., Nolan J.P., Schladweiler M.C., Kodavanti U.P., et al. Cardiovascular and Thermoregulatory Effects of Inhaled PM-Associated Transition Metals: A Potential Interaction between Nickel and Vanadium Sulfate // Toxicological Sciences. – 2001. – P. 243-252.
28. Andersen Z.J., Wahlin P., Raaschou-Nielsen O., Ketzel M., Scheike T., et al. Size distribution and total number concentration of ultrafine and accumulation mode particles and hospital admissions in children and the elderly in Copenhagen, Denmark // Occupational and Environmental Medicine. – 2008. – P. 458-466.
29. Anderson J.O., Thundiyil J.G., Stolbach A. Clearing the air: a review of the effects of particulate matter air pollution on human health // J Med Toxicol. – 2012. – P. 75-166.
30. Zhang Z., Chau P.Y., Lai H.K., Wong C.M. A review of effects of particulate matter-associated nickel and vanadium species on cardiovascular and respiratory systems // Int J Environ Health Res. – 2009. – P. 85-175.
31. Ryabukhin A.G., Koshelev I.V. Waste-free technology of cleaning washing and galvanics and pickling of metals sewage // Reports of the Chelyabinsk scientific center Ural Branch RAS. – 2002. – P. 111-120.
32. ИТС 8 – 2022 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров), выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях. – М.: Бюро НДТ, 2022. – 93 с.
33. Долина Л.Ф. Проектирование и расчет сооружений и установок для механической очистки производственных сточных вод: Учебное пособие. – Д.: Континент, 2004. – 93 с.
34. Долина Л.Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: Монография. – Дн-вск.: Континент, 2008. – 254 с.
35. Найденко В.В., Губанов Л.Н., Кнохинов Б.И. Рекомендации к выбору технологий обезвреживания гальваносточков // ВСТ. – 1992. – №10. – С. 8-11.

36. Международная научно-техническая конференция «Экология химических производств». Сборник тезисов и докладов. – Северодонецк: РИЦ «Физ-интер», 1994. – 1994. – 268 с.
37. Лукашевич О.Д., Мынка А.А., Попов В.К. Глубокая доочистка сточных вод электрохимическими методами // ВСТ. – 1995. – № 7. – С. 12-15.
38. Khaydarov R.A., Khaydarov R.R., Gapurova O. Water purification from metal ions using carbon nanoparticle-conjugated polymer nanocomposites // Water Research. – 2010. – V. 44, № 6. – P. 1927-1933.
39. Vukcevic M., Pejic B. Kalijadis A., Pajic-Lujakovic I., Kostic M., Lausevic Z., Lausevic M. Carbon materials from waste short hemp fibers as a sorbent for heavy metal ions – Mathematical modeling of sorbent structure and ions transport // Chemical Engineering Journal. – 2014. – V. 235, № 1. – P. 284-292.
40. Sultan A., Shiraz Ch., Mark A. K. The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na-Y zeolite // Separation and Purification Technolog. – 1998. – V. 13, I. 1. – P. 57-64.
41. Brown P.A., Gill S.A., Allen S.J., Metal removal from wastewater using peat // Water Research. – 2000. – V. 34, № 16. – P. 3907-3916.
42. Couillard D. The use of peat in wastewater treatment // Water Research. – 1994. – V. 28, № 6. – P. 1261-1274.
43. Nowak B., Aschenbrenner P., Winter F. Heavy metal removal from sewage sludge ash and municipal solid waste fly ash // Fuel Processing Technology. – 2013. – V. 105, № 1. – P. 195-201.
44. Лупейко Т.Г., Баян Е.М., Горбунов М.О. Использование карбонатсодержащего техногенного отхода для очистки водных растворов от ионов цинка (II) // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, № 9. – С. 1482-1486.
45. Лозинская Е.Ф., Митракова Т.Н., Жилиева Н.А. Изучение сорбционных свойств природных сорбентов по отношению к ионам меди (II) // Ученые записки. Электронный научный журнал Курского государственного университета. – 2013. – №3 (27). – С. 173-180.

46. Кастельянос М.К., Родионов А.И., Рекунова Р.П., Арбузова Л.А. Адсорбционная очистка сточных вод от ионов меди. – М.: Деп. в ВИНТИ 30.12.82, 1982. – № 6494-82. – 14 с.
47. Локай О.В., Никифоров А.Ф., Аксенов В.И. Извлечение ионов тяжелых металлов из аммиачных водных растворов сорбцией гидролизным лигнином // Охрана природных вод Урала. – 1984. – № 15. – С. 21-24.
48. Серпокровлов Н.С., Вильсон Е.В., Гетманцев С.В., Марочкин А.А. Экология очистки сточных вод физико-химическими методами. – М.: Ассоциация строительных вузов, 2009. – 261 с.
49. СП 32.13330.2018. Свод правил. Канализация. Наружные сети и сооружения. СНиП 2.04.03-85 / Минстрой России. – М.: Минстрой России, 2018. – 146 с.
50. Квасников Е.И., Серпокровлов Н.С. и др. Биологическая очистка хромсодержащих промышленных сточных вод. – К.: Наукова думка, 1990. – 112 с.
51. Николаева Л.А. Очистка сточных вод промышленных предприятий от ионов меди золой отходов потребления / Л. А. Николаева, А. А. Аджигитова // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2021. – № 1(79). – С. 60-68.
52. Ray R.C., Behera S.S. Solid state fermentation for production of microbial cellulases // In Biotechnology of Microbial Enzymes. – 2017. – P. 43-79.
53. Haque A.N.M.A., Remadevi R., Wang X., Naebe, M. Adsorption of anionic Acid Blue 25 on chitosan-modified cotton gin trash film // Cellulose. – 2020. – № 27. – P. 9437-9456.
54. Salleh M.A.M., Mahmoud D.K., Karim W.A.W.A., Idris A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review // Desalination. – 2011. – № 280. – P. 1-13.
55. Roa K., Oyarce E., Boulett A., ALSamman M., Oyarzún D., Pizarro G.D.C., Sánchez, J. Lignocellulose-based materials and their application in the removal of dyes from water: A review // Sustain. Mater. Technol. – 2021. – № 29. – P. 3-20.
56. Mishra S., Cheng L., Maiti A. The utilization of agro-biomass/byproducts for effective bio-removal of dyes from dyeing wastewater: A comprehensive review // J. Environ. Chem. Eng. – 2021. – № 9. – P. 104-109.

57. Mo J., Yang Q., Zhang N., Zhang W., Zheng Y., Zhang, Z. A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment // J. Environ. Manag. – 2018. – № 227. – P. 395-405.
58. Rachna K., Agarwal A., Singh N. Rice husk and Sodium hydroxide activated Rice husk for removal of Reactive yellow dye from water // Mater. Today Proc. – 2019. – № 12. – P. 573-580.
59. Xu X., Gao B.-Y., Yue Q.-Y., Zhong, Q.-Q. Preparation and utilization of wheat straw bearing amine groups for the sorption of acid and reactive dyes from aqueous solutions // J. Hazard. Mater. – 2010. – № 182. – P. 1-9.
60. Doltabadi M., Alidadi H., Davoudi M. Comparative study of cationic and anionic dye removal from aqueous solutions using sawdust-based adsorbent // Environ. Prog. Sustain. Energy. – 2016. – № 35. – P. 1078-1090.
61. Abdelghaffar F. Biosorption of anionic dye using nanocomposite derived from chitosan and silver Nanoparticles synthesized via cellulosic banana peel bio-waste // Environ. Technol. Innov. – 2021. – № 24. – P. 101-152.
62. Soldatkina L., Zavrishko M. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of anionic dyes adsorption on corn stalks modified by cetylpyridinium bromide // Colloids Interfaces. – 2018. – P. 3-4.
63. Munagapati V.S., Kim D.-S. Adsorption of anionic azo dye Congo Red from aqueous solution by Cationic Modified Orange Peel Powder // J. Mol. Liq. – 2016. – № 220. – P. 540-548.
64. Tahir M.A., Bhatti H.N., Iqbal M. Solar Red and Brittle Blue direct dyes adsorption onto Eucalyptus angophoroides bark: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies // J. Environ. Chem. Eng. – 2016. – № 4. – P. 2431-2439.
65. Wong S., Ghafar N.A., Ngadi N., Razmi F.A., Inuwa I.M., Mat R., Amin N.A.S. Effective removal of anionic textile dyes using adsorbent synthesized from coffee waste // Sci. Rep. – 2020. – № 10. – P. 28-29.
66. Haque A.N.M.A., Zhang Y., Naebe M. A review on lignocellulose/poly (vinyl alcohol) composites: Cleaner approaches for greener materials // Cellulose. – 2021. – № 28. – P. 10741-10764.

67. Haque A.N.M.A., Remadevi R., Naebe M. Lemongrass (*Cymbopogon*): A review on its structure, properties, applications and recent developments // *Cellulose*. – 2018. – № 25. – P. 5455-5477.
68. Sanderson K. Lignocellulose: A chewy problem // *Nature*. – 2011. – № 474. – P. 12-14.
69. Değermenci G.D., Değermenci N., Ayvaoglu V., Durmaz E., Çakır D., Akan E. Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies // *J. Clean. Prod.* – 2019. – № 225. – P. 1220-1229.
70. Aziz E.K., Abdelmajid R., Rachid L.M., Mohammadine E.H. Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions using powdered and calcined vegetables wastes as low-cost adsorbent // *Arab. J. Basic Appl. Sci.* – 2018. – № 25. – P. 93-102.
71. Rodríguez A., García J., Ovejero G., Mestanza M. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics. // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – № 172. – P. 1311-1320.
72. Stavrinou A., Aggelopoulos C., Tsakiroglou C. Exploring the adsorption mechanisms of cationic and anionic dyes onto agricultural waste peels of banana, cucumber and potato: Adsorption kinetics and equilibrium isotherms as a tool // *J. Environ Chem. Eng.* – 2018. – № 6. – P. 6958-6970.
73. Ben Arfi R., Karoui S., Mougin K., Ghorbal A. Adsorptive removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution by utilizing almond shell as bioadsorbent // *Euro-Mediterr. J. Environ. Integr.* – 2017. – P. 2-20.
74. Haque A.N.M.A., Remadevi R., Wang X., Naebe M. Sorption properties of fabricated film from cotton gin trash // *Mater. Today Proc.* – 2020. – № 31. – P. 221-226.
75. Сучилина Е.М., Ботин А.С. Высокоэффективные адсорбенты из наноцеллюлозы // *Фармацевтическое дело и технология лекарств*. – 2024. – № 2. – С. 34-46.
76. Lyu W., Yu M., Feng J., Yan W. Highly crystalline polyaniline nanofibers coating with low-cost biomass for easy separation and high efficient removal of anionic dye ARG from aqueous solution // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – № 458. – P. 413-424.

77. Zhou T., Lu W., Liu L., Zhu H., Jiao Y., Zhang S., Han R. Effective adsorption of light green anionic dye from solution by CPB modified peanut in column mode // *J. Mol. Liq.* – 2015. – № 211. – P. 909-914.
78. Su Y., Zhao B., Xiao W., Han R. Adsorption behavior of light green anionic dye using cationic surfactant-modified wheat straw in batch and column mode // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2013. – № 20. – P. 5558-5568.
79. Oei B.C., Ibrahim S., Wang S., Ang H.M. Surfactant modified barley straw for removal of acid and reactive dyes from aqueous solution // *Bioresour. Technol.* – 2009. – № 100. – P. 4292-4295.
80. Ibrahim S., Fatimah I., Ang H.-M., Wang, S. Adsorption of anionic dyes in aqueous solution using chemically modified barley straw // *Water Sci. Technol.* – 2010. – № 62. – P. 1177-1182.
81. Ansari R., Seyghali B., Mohammad-Khah A., Zanjanchi M.A. Highly efficient adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using sawdust modified by cationic surfactant of cetyltrimethylammonium bromide // *J. Surfactants Deterg.* – 2012. – № 15. – P. 557-565.
82. Namasivayam C., Sureshkumar M. Anionic dye adsorption characteristics of surfactant-modified coir pith, a 'waste' lignocellulosic polymer // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – № 100. – P. 1538-1546.
83. Jiang Z., Hu D. Molecular mechanism of anionic dyes adsorption on cationized rice husk cellulose from agricultural wastes // *J. Mol. Liq.* – 2019. – № 276. – P. 105-114.
84. Koay Y.S., Ahamad I.S., Nourouzi M.M., Abdullah L.C., Choong T.S.Y. Development of novel low-cost quaternized adsorbent from palm oil agriculture waste for reactive dye removal // *BioResources.* – 2014. – № 9. – P. 66-85.
85. Benabbas K., Zabat N., Hocini I. Study of the chemical pretreatment of a nonconventional low-cost biosorbent (*Callitriche obtusangula*) for removing an anionic dye from aqueous solution // *Euro-Mediterr. J. Environ. Integr.* – 2021. – P. 6-54.
86. Noreen S., Bhatti H.N., Nausheen S., Sadaf S., Ashfaq M. Batch and fixed bed adsorption study for the removal of Drimarine Black CL-B dye from aqueous solution using a lignocellulosic waste: A cost affective adsorbent // *Ind. Crops Prod.* – 2013. – № 50. – P. 568-579.

87. Won S.W., Kim H.-J., Choi S.-H., Chung B.-W., Kim K.-J., Yun Y.-S. Performance, kinetics and equilibrium in biosorption of anionic dye Reactive Black 5 by the waste biomass of *Corynebacterium glutamicum* as a low-cost biosorbent // *Chem. Eng. J.* – 2006. – № 121. – P. 37-43.
88. Saputra O.A., Nauqinida M., Pujiasih S., Kusumaningsih T., Pramono E. Improvement of anionic and cationic dyes removal in aqueous solution by Indonesian agro-waste oil palm empty fruit bunches through silylation approach // *Groundw. Sustain. Dev.* – 2021. – № 13. – P. 100-120.
89. Lin Q., Wang K., Gao M., Bai Y., Chen L., Ma H. Effectively removal of cationic and anionic dyes by pH-sensitive amphoteric adsorbent derived from agricultural waste-wheat straw // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2017. – № 76. – P. 65-72.
90. Velinov N., Radović Vučić M., Petrović M., Najdanović S., Kostić M., Mitrović J., Bojić A. The influence of various solvents' polarity in the synthesis of wood biowaste sorbent: Evaluation of dye sorption // *Biomass Convers. Biorefinery.* – 2021. – P. 1-12.
91. Ahmaruzzaman M., Reza R.A. Decontamination of cationic and anionic dyes in single and binary mode from aqueous phase by mesoporous pulp waste // *Environ. Prog. Sustain. Energy.* – 2015. – № 34. – P. 724-735.
92. Demiral H., Demiral I., Karabacakoglu B., Tımsek F. Adsorption of textile dye onto activated carbon prepared from industrial waste by ZnCl_2 activation // *J. Int. Environ. Appl. Sci.* – 2008. – № 3. – P. 381-389.
93. Bhomick P.C., Supong A., Baruah M., Pongener C., Sinha D. Pine Cone biomass as an efficient precursor for the synthesis of activated biocarbon for adsorption of anionic dye from aqueous solution: Isotherm, kinetic, thermodynamic and regeneration studies // *Sustain. Chem. Pharm.* – 2018. – № 10. – P. 41-49.
94. Ma H., Li J.-B., Liu W.-W., Miao M., Cheng B.-J., Zhu S.-W. Novel synthesis of a versatile magnetic adsorbent derived from corncob for dye removal // *Bioresour. Technol.* – 2015. – № 190. – P. 13-20.
95. Activated Carbon Market by Type, Application (Liquid Phase (Water Treatment, Foods & Beverages, Pharmaceutical & Medical), Gas Phase (Industrial,

Automotive), and Region (APAC, North America, Europe, Middle East, South America): Global Forecast to 2026 / Markets and Markets, 2022 – 20 p.

96. Ao W., Fu J., Mao X., Kang Q., Ran C., Liu Y., Zhang, H., Gao Z., Li J., Liu G. Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2018. – № 92. – P. 958-967.

97. Büchel K.H., Moretto H.-H., Werner D. *Industrial Inorganic Chemistry* // John Wiley & Sons: Hoboken. – 2008. – P. 462-481.

98. Bhatnagar A., Hogland W., Marques M., Sillanpää M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications // *Chem. Eng. J.* – 2013. – № 219. – P. 499-511.

99. Belyaeva O., Krasnova T., Semenova S. Effect of modification of granulated activated carbons with ozone on their properties // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2011. – № 84. – P. 597-601.

100. Delamar M., Desarmot G., Fagebaume O., Hitmi R., Pinsonc J., Savéant J.-M. Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: Application to carbon epoxy composites // *Carbon.* – 1997. – № 35. – P. 801-807.

101. García A.B., Martínez-Alonso A., Leon C.A.L., Tascón J.M. Modification of the surface properties of an activated carbon by oxygen plasma treatment // *Fuel.* – 1998. – № 77. – P. 613-624.

102. Otake Y., Jenkins R.G. Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment // *Carbon.* – 1993. – № 31. – P. 109-121.

103. Silva A.R., Freire C., De Castro B., Freitas M., Figueiredo J. Anchoring of a nickel (II) Schiff base complex onto activated carbon mediated by cyanuric chloride // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2001. – № 46. – P. 211-221.

104. Theamwong N., Intarabumrung W., Sangon S., Aintharabunya S., Ngernyen Y., Hunt A.J., Supanchaiyamat N. Activated carbons from waste *Cassia bakeriana* seed pods as high-performance adsorbents for toxic anionic dye and ciprofloxacin antibiotic remediation // *Bioresour. Technol.* – 2021. – № 341. – P. 125-132.

105. Nayak A., Bhushan B., Gupta V., Sharma P. Chemically activated carbon from lignocellulosic wastes for heavy metal wastewater remediation: Effect of activation conditions // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. – № 493. – P. 228-240.

106. Haque A.N.M.A., Sultana N., Sayem A.S.M., Smriti S.A. Sustainable Adsorbents from Plant-Derived Agricultural Wastes for Anionic Dye Removal: A Review // *Sustainability.* – 2022. – P. 1-25.

107. Extross A., Waknis A., Tagad, C., Gedam, V., Pathak, P. Adsorption of congo red using carbon from leaves and stem of water hyacinth: Equilibrium, kinetics, thermodynamic studies // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* – 2022. – P. 1-38.

108. Zubair M., Mu'azu N.D., Jarrah N., Blaisi N.I., Aziz H.A., Al-Harthi M. Adsorption behavior and mechanism of methylene blue, crystal violet, eriochrome black T, and methyl orange dyes onto biochar-derived date palm fronds waste produced at different pyrolysis conditions // *Water Air Soil Pollut.* – 2020. – P. 231-240.

109. Alhujaily A., Yu H., Zhang X., Ma F. Adsorptive removal of anionic dyes from aqueous solutions using spent mushroom waste // *Appl. Water Sci.* – 2020. – № 10. – P. 183-195.

110. Mbarki F., Kesraoui A., Seffen M., Ayrault P. Kinetic, thermodynamic, and adsorption behavior of cationic and anionic dyes onto corn stigmas: Nonlinear and stochastic analyses // *Water Air Soil Pollut.* – 2018. – № 229. – P. 95-103.

111. Jain S.N., Tamboli S.R., Sutar D.S., Jadhav S.R., Marathe J.V., Shaikh A.A., Prajapati A.A. Batch and continuous studies for adsorption of anionic dye onto waste tea residue: Kinetic, equilibrium, breakthrough and reusability studies. // *J. Clean. Prod.* – 2020. – № 252. – P. 119-278.

112. Tunç Ö., Tanacı H., Aksu Z. Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye. *J. Hazard. Mater.* – 2009. – № 163. – P. 187-198.

113. Farah J.Y., Elgendy N. Performance, kinetics and equilibrium in biosorption of anionic dye Acid Red 14 by the waste biomass of *Saccharomyces cerevisiae* as a low-cost biosorbent // *Turk. J. Eng. Environ. Sci.* – 2013. – № 37. – P. 146-161.

114. Mittal A., Mittal J., Malviya A., Gupta V. Adsorptive removal of hazardous anionic dye “Congo red” from wastewater using waste materials and recovery by desorption // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – № 340. – P. 16-26.

115. Landin-Sandoval V., Mendoza-Castillo D., Seliem M., Mobarak M., Villanueva-Mejia F., Bonilla-Petriciolet A., Navarro-Santos P., Reynel-Ávila H. Physicochemical analysis of multilayer adsorption mechanism of anionic dyes on lignocellulosic biomasses via statistical physics and density functional theory // J. Mol. Liq. – 2021. – № 322. – P. 114-151.
116. Demirbas E., Nas M. Batch kinetic and equilibrium studies of adsorption of Reactive Blue 21 by fly ash and sepiolite // Desalination. – 2009. – № 243. – P. 8-21.
117. Grabi H., Derridj F., Lemlikchi W., Guénin E. Studies of the potential of a native natural biosorbent for the elimination of an anionic textile dye Cibacron Blue in aqueous solution // Sci. Rep. – 2021. – № 11. – P. 97-105.
118. Grabi H., Lemlikchi W., Derridj F., Lemlikchi S., Trari M. Efficient native biosorbent derived from agricultural waste precursor for anionic dye adsorption in synthetic wastewater // Biomass Convers. Biorefinery. – 2021. – P. 1-18.
119. Николаева Л.А. Очистка сточных вод промышленных предприятий от ионов тяжелых металлов золой отходов потребления / Л.А. Николаева, А.А. Аджигитова, С.Д. Борисова // Вестник Научного центра ВостНИИ по промышленной и экологической безопасности. – 2022. – № 1. – С. 102-109.
120. Dora M., Wesana J., Gellynck X. et al. Importance of sustainable operations in food loss: evidence from the Belgian food processing industry // Ann Oper Res. – 2020. – № 290. – P. 47-72.
121. Singh S., Kushwaha B.P., Nag S.K., Mishra A.K., Singh, A., Anele U. Y. In vitro ruminal fermentation, protein and carbohydrate fractionation, methane production and prediction of twelve commonly used Indian green forages // Anim. Feed Sci. Technol. – 2012. – № 178 (1/2). – P. 2-11.
122. Ghosh S.K., Lee J., Godwin A.C., Oke A., Al-Rawi R. and El-Hoz M. Waste Management in USA through case studies: e-waste recycling and waste to energy plant // Journal of Solid Waste Technology & Management. – 2016. – № 42(1). – P. 5-17.
123. Sharma P., Gaur V.K., Gupta S., Varjani S., Pandey A., Gnansounou E., You S., Ngo H. H. and Wong J. W. C. Trends in mitigation of industrial waste: Global health

hazards, environmental implications and waste derived economy for environmental sustainability // *Science of The Total Environment*. – 2022. – № 811. – P. 15-22.

124. Esparza I., Jiménez-Moreno N., Bimbela F., Ancín-Azpilicueta C., Gandía L.M. Fruit and vegetable waste management: Conventional and emerging approaches // *J Environ Manage*. – 2020. – P. 132-138.

125. Stella P., Lara M., Maria C. N. Fruit and vegetable waste management and the challenge of fresh-cut salad // *Trends in Food Science & Technology*. – 2017. – № 63. – P. 51-59.

126. Мусина О.Н., Коновалов К.Л. Радиационная обработка ионизирующим излучением продовольственного сырья и пищевых продуктов // *Пищевая промышленность*. – 2016. – № 8. – С. 46-49.

127. Орехова С.М., Нечипоренко А.П. Радуризация мышечной ткани свинины // *Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и аппараты пищевых производств»*. – 2014. – №1. – 31 с.

128. Чиж Т.В. Радиационная обработка как технологический прием в целях повышения уровня продовольственной безопасности / Т.В. Чиж, Г.В. Козьмин, Л.П. Полякова, Т.В. Мельникова // *Вестник РАЕН*. – 2011. – Т. 11, №4. – С. 44-49.

129. Петриченко Л.К., Васильева А.Г. Влияние ионизирующих излучений на продукты питания // *Известия вузов. Пищевая технология*. – 2004. – №1. – С. 95-98.

130. Saini A., Panesar P.S., Bera M.B. Valorization of fruits and vegetables waste through green extraction of bioactive compounds and their nanoemulsions-based delivery system // *Bioresour. Bioprocess*. – 2019. – № 6. – P. 26-31.

131. Yuanyuan L., Ning Ch., Yu-You L., Jianyong L. Anaerobic co-digestion of food waste with municipal solid waste leachate: A review and prospective application with more benefits // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2021. – № 174. – P. 54-62.

132. Аджигитова А.А. Использование отходов потребления в технологиях очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / А.А. Аджигитова // *Тинчуринские чтения - 2020 "Энергетика и цифровая трансформация": Материалы Международной молодежной научной конференции* – 2020. – С. 174-176.

133. ГОСТ 33255-2015 (EN 14780:2011). Межгосударственный стандарт. Биотопливо твердое. Методы подготовки проб. – М.: Станартинформ, 2015. – 16 с.

134. ГОСТ 32989.2-2014 (EN 15149-2:2010). Межгосударственный стандарт. Биотопливо твердое. Определение гранулометрического состава. Часть 2. Метод с применением вибрационных сит с размером отверстий 3,15 мм и менее. – М.: Станартинформ, 2015. – 12 с.
135. ГОСТ 32975.2-2014 (EN 14774-2:2009). Межгосударственный стандарт. Биотопливо твердое. Определение содержания влаги высушиванием. Часть 2. Общая влага. Ускоренный метод. – М.: Станартинформ, 2019. – 8 с.
136. ГОСТ 32988-2014 (EN 14775:2009). Межгосударственный стандарт. Биотопливо твердое. Определение зольности. – М.: Станартинформ, 2019. – 8 с.
137. ГОСТ 33106-2014 (EN 14918:2009). Межгосударственный стандарт. Биотопливо твердое. Определение теплоты сгорания. – М.: Станартинформ, 2015. – 49 с.
138. ГОСТ 54213-2010 (CEN/TS 15290:2006). Национальный стандарт. Биотопливо твердое. Определение макроэлементов. – М.: Станартинформ, 2012. – 11 с.
139. ГОСТ 16190-70. Сорбенты. Метод определения насыпной плотности. – М.: Издательство стандартов, 1970. – 7 с.
140. ГОСТ 17219-71. Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде. – М.: Издательство стандартов, 1988. – 4 с.
141. Николаева Л.А. Качественный и количественный методы анализа водных сред: лабораторный практикум [Текст] / Л.А. Николаева, Г.Г. Сафина, Е.Н. Бородай. – Казань: КГЭУ, 2009. – 39 с.
142. Васильев В.П. Аналитическая химия. Физико–химические методы анализа: учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико–технол. спец. [Текст] / В.П.Васильев. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 2. – 384 с.
143. ГОСТ 4011–72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа. – М.: Стандартиформ, 2008. – 8 с.
144. ГОСТ Р 52407–2005. Вода питьевая. Метод определения общей жесткости. – М.: Стандартиформ, 2007. – 11 с.
145. ГОСТ Р 52963–2008. Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов. – М.: Стандартиформ, 2010. – 24 с.

146. Николаева Л.А. Использование отходов потребления в технологиях очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Л.А. Николаева, А.А. Аджигитова // Химия и инженерная экология - XX: Сборник трудов международной научной конференции (школа молодых ученых), посвященной 100-летию образования Татарской АССР. – 2020. – С. 85-89.

147. Николаева Л.А. Использование отходов потребления в технологиях очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Л.А. Николаева, А.А. Аджигитова // Перспективные технологии и материалы: Материалы научно-практической конференции с международным участием. – 2020. – С. 208-210.

148. Николаева Л.А. Использование отходов потребления в технологиях очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Л.А. Николаева, А.А. Аджигитова // Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования: Сборник докладов Всероссийской научной конференции – 2020. – С. 187-192.

149. Аджигитова А.А. Изучение механизма процесса очистки сточных вод гальванических цехов от катионов меди золой отходов потребления / А.А. Аджигитова // Тинчуринские чтения – 2021 «энергетика и цифровая трансформация»: Материалы Международной молодежной научной конференции. – 2021. – С. 365-371.

150. Николаева Л.А. Использование отходов потребления в технологиях очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Л.А. Николаева, А.А. Аджигитова // Химия и инженерная экология - XXI: Сборник трудов Международной научной конференции (Школа молодых ученых), посвященной 90-летию Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева - КАИ и 60-летию создания института автоматики и электронного приборостроения КНИТУ-КАИ. – 2021. – С. 63-67.

151. Аджигитова А.А. Использование золы пищевых отходов в качестве сорбента при очистке сточных вод от катионов меди / Николаева Л.А., Аджигитова А.А. // Фундаментальные и практические проблемы физической и коллоидной химии и их

инновационные решения. Сборник статей Международной научно-практической конференции. - 2024. – С. 134-137.

152. Николаева Л.А. Изучение механизма процесса очистки сточных вод гальванических цехов от катионов меди золой отходов потребления / Л.А. Николаева, А.А. Аджигитова // Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием молодых ученых и специалистов. – 2021. – С. 942-948.

153. Николаева Л.А. Изучение механизма процесса очистки сточных вод гальванических цехов от катионов меди золой отходов потребления / Л.А. Николаева, А.А. Аджигитова // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность - 2021: сборник статей по материалам международной научно-практической конференции. – 2021. – С. 480-485.

154. Николаева Л.А. Изучение механизма процесса очистки сточных вод гальванических цехов от катионов меди золой отходов потребления / Л.А. Николаева, А.А. Аджигитова // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология: Сборник докладов. – 2021. – С. 299-305.

155. Аджигитова А.А. Использование золы пищевых отходов для очистки воды от ионов меди // Россия в XXI веке в условиях глобальных вызовов: проблемы управления рисками и обеспечения безопасности социально-экономических и социально-политических систем и природно-техногенных комплексов: сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции. Вып. 1. – 2022. – С. 111-114.

156. Аджигитова А.А. Очистка сточных вод от ионов меди золой пищевых отходов / Л.А. Николаева, А.А. Аджигитова // Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования. Сборник докладов Всероссийской научной конференции. - 2022. – С. 75-79.

157. Николаева Л.А. Использование золы пищевых отходов для очистки сточных вод от ионов меди / Л.А. Николаева, А.А. Аджигитова // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья:

фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология. Материалы Международной научной конференции. - 2022. – С. 229-234.

158. Аджигитова А.А. Использование золы органических отходов для очистки сточных вод от ионов меди / Николаева Л.А., Аджигитова А.А. // Химия и инженерная экология - XXII. Сборник трудов международной научной конференции (школа молодых ученых), посвященной 90-летию кафедры общей химии и экологии Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева - КАИ. – 2022. – С. 110-114.

159. Аджигитова А.А. Очистка сточных вод промышленных предприятий от ионов меди золой отходов потребления / Николаева Л.А., Аджигитова А.А. // Энергетика, инфокоммуникационные технологии и высшее образование. Международная научно-техническая конференция. Электронный сборник научных статей по материалам конференции. – 2023. – С. 3-7.

160. Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов. – М.: РЭФИА, НИА-Природа, 2002. – 119 с.

161. Николаева Л.А. Очистка сточных вод промышленных предприятий от ионов меди золой отходов потребления / Л.А. Николаева, А.А. Аджигитова // Экология и промышленность России. – 2022. – № 2(Т. 26). – С. 4-8.

162. Об утверждении Методических указаний по разработке нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (с изменениями на 22 декабря 2016 года). – М.: Бюллетень нормативных актов федеральных органов исполнительной власти, 2009. – 69 с.

163. Об утверждении Положения о Министерстве природных ресурсов и экологии Российской Федерации и об изменении и признании утратившими силу некоторых актов Правительства Российской Федерации [Электронный ресурс]: постановление Правительства РФ от 11.11.2015 № 1219 – URL: <http://pravo.gov.ru> (дата обращения 03.12.2023).

164. Пат. 2749373 РФ, МПК C10L 9/02, C10L 9/10, C10L 10/00, C10L 10/02, B01J 23/00, B01J 23/10, B01J 23/70 (2006.01). Модификатор горения твердого топлива / К.Б. Ларионов, К.В. Слюсарский, А.Ю. Наливайко, Д.Ю. Ожерелков, А.А. Громов; заявитель и патентообладатель: ФГАОУ ВО "ННТУ "МИСиС". – № 2020138909; заявл. 27.11.2020, опубл. 09.06.2021.

165. Zou C., Zhao J., Li X., Shi R. Effects of Catalysts on Combustion Reactivity of Anthracite and Coal Char with Low Combustibility at Low// High Heating Rate J. Therm. Anal. Calorim. – 2016. – V. 126. – P. 1469-1480.

166. Gong X., Guo Z., Wang Z. Reactivity of pulverized coals during combustion catalyzed by CeO_2 and Fe_2O_3 // Combustion and Flame. – 2010. – V. 157 (2). – P. 351-356.

167. Yin K., Zhou Y.M., Yao Q.Z., Fang C., Zhang Z.W. Thermogravimetric analysis of the catalytic effect of metallic compounds on the combustion behaviors of coals// Reaction Kinetics and Catalysis Letters – 2012. – V. 106. – P. 369-377.

168. Zhao G.W., Yu W.Q., Xiao Y.H. Study on brown coal pyrolysis and catalytic pyrolysis// Adv. Mater. Res. – 2011. – V. 236. – P. 660-663.

169. Larionov K.B., Mishakov I.V., Slyusarskiy K.V., Bolgova D.A., Lavrinenko S.V. Study on brown coal pyrolysis and catalytic pyrolysis // MATEC Web of Conferences. – 2017. – V. 141. – P. 01-26.

170. Larionov K.B. Combustion of bituminous coal and semicoke with copper salts / K.B. Larionov, I.V. Mishakov, K.V. Slyusarskiy, S.A. Tsibulskiy, R.B. Tabakaev, Yu.I. Bauman, A.A. Vedyagin, A.Yu. Nalivaiko, A.A. Gromov // Fuel Processing Technology. – 2021. – Vol. 213. – P. 106-116.

171. Larionov K.B. Effect of an Initiating Additive of CuSO_4 on Changes in the Characteristics of Brown Coal Oxidation and Pyrolysis / K.B. Larionov, I.V. Mishakov, A.A. Vedyagin, V.E. Gubin // Solid Fuel Chemistry. – 2019. – Vol. 53, No. 2. – P. 120-127.

172. Larionov K.B. Activation of Anthracite Combustion by Copper Acetate: Mechanism, Effect of Particle Size and Introduction Method / K.B. Larionov, I.V. Mishakov, N.I. Berezikov, et al. // International Journal of Coal Science and Technology. – 2023. – Vol. 10, No. 1. – P. 126-132.

173. Ларионов, К.Б. Интенсификация процессов окисления энергетических углей активирующими добавками солей: автореф. дис. ... канд. техн. наук.: 15.17.07 / Ларионов Кирилл Борисович. – Томск, 2019. – 16 с.

174. Семенов, В.М. Экономика предприятия: уч. пособие [Текст] / В.М. Семенова. – М.: Центр экономики и маркетинга, 1996. – 184 с.

175. Приказ Минприроды от 13 апреля 2009 г. № 87 «Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства». Правовой Сервер Консультант Плюс: Электрон. дан. – М.: Электр. период. издание, 1992-2019. – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_88197.

176. Приказ Минприроды России от 08.07.2010 № 238 (ред. от 11.07.2018 № 316) «Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды» [Электронный ресурс] / Правовой Сервер Консультант Плюс: Электрон. дан. – М.: Электр. период. издание, 1992-2019.

177. Ушакова Е. О. Методика определения экономической эффективности затрат на природоохранные мероприятия // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2006. – С. 185-190.

**Приложение 1. Акт об использовании результатов диссертационной работы
ФГУП «ВНИИА» (ГК «Росатом»))**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
АВТОМАТИКИ ИМ. Н.Л. ДУХОВА»
(ФГУП «ВНИИА»)**

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы на соискание ученой степени
кандидата технических наук Аджигитовой Айгуль Айдаровны
**«Очистка сточных вод промышленных предприятий от ионов меди сорбентом на основе
растительных отходов»**

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационной работы Аджигитовой А.А. выполненной в ФГБСУ ЕО «Казанский государственный энергетический университет», имеют существенное значение для научно-технических разработок и внедрений на предприятиях Госкорпорации «Росатом», в частности в Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова» (ФГУП ВНИИА).

Аджигитовой А.А. разработан новый способ и технология очистки сточных вод от катионов меди сорбентом на основе растительных отходов. Данные технические решения актуальны для внедрения на ФГУП ВНИИА, так как они помогают проводить эффективную очистку сточных вод, снижая значение показателей очищаемой воды до нормативных значений.

В диссертационной работе Аджигитовой А.А. предложен блок доочистки сточных вод от ионов меди сорбентом на основе растительных отходов.

При внедрении предлагаемых технологий доочистки сточных вод происходит снижение антропогенной нагрузки на окружающую среду.

Заместитель главного инженера –
начальник управления по обеспечению
радиационной, промышленной, пожарной безопасности,
охраны труда, охраны окружающей среды,
учета и контроля ЯМ, РВ и РАО



Э.В. Антсенов



Заместитель главного инженера по промышленной медицине,
заслуженный врач Российской Федерации,
доктор медицинских наук



О.С. Цека

05.06.2024

Приложение 2. Акт об использовании результатов диссертационной работы ООО «ЕЛТОНС»



Общество с Ограниченной Ответственностью «ЕЛТОНС»

ИНН/КПП 1646008581/164601001, 423630, Республика Татарстан, г. Елабуга,
Свободная экономическая зона «Алабуга», 14-я ул, корпус 1, строение 1,
тел(факс) (85557) 5-16-45, р/сч 40702810810000000563 в АО Автоградбанк
г. Наб. Челны к/с 30101810100000000748

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы на соискание ученой
степени кандидата технических наук Аджигитовой Айгуль Айдаровны

**«Очистка сточных вод промышленных предприятий от ионов меди сорбентом на
основе растительных отходов»**

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационной работы Аджигитовой А.А. выполненной в ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», имеют существенное значение для научно-технических разработок и внедрений ООО «ЕЛТОНС».

Аджигитовой А.А. разработан новый способ и технология очистки сточных вод от катионов меди сорбентом на основе растительных отходов. Данные технические решения актуальны для внедрения на ООО «ЕЛТОНС», так как они помогают проводить эффективную очистку сточных вод, снижая значение показателей очищаемой воды до значений предельно-допустимой концентрации меди для водоемов рыбохозяйственного значения.

В диссертационной работе Аджигитовой А.А. предложен блок доочистки сточных вод от ионов меди сорбентом на основе растительных отходов.

При внедрении предлагаемых технологий доочистки сточных вод происходит снижение антропогенной нагрузки на водоем.

29.04.2024

Генеральный директор
ООО «ЕЛТОНС»



Р.Р.Валиев